

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-278991

(43)Date of publication of application : 28.10.1997

(51)Int.Cl. C08L 67/00
C08J 5/00
C08J 5/18
C08J 9/04
C08K 5/20

(21)Application number : 08-341905

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 20.12.1996

(72)Inventor : OBUCHI SEIJI
KAWAGUCHI TATSUYA
NAKADA TOMOYUKI
WATANABE TAKAYUKI
KITAHARA YASUHIRO
SUZUKI KAZUHIKO
AJIOKA MASANOBU

(30)Priority

Priority number : 07333533
08 25602

Priority date : 21.12.1995
13.02.1996

Priority country : JP
JP

(54) PRODUCTION OF ALIPHATIC POLYESTER MOLDED PRODUCT AND MOLDED PRODUCT PRODUCED THEREBY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject molded product having both transparency and crystallinity, excellent in biodegradability, and useful as a medical material, an optical material, etc., by molding an aliphatic polyester composition comprising a specific aliphatic polyester and a transparent filler and simultaneously or subsequently thermally treating the molded product.

SOLUTION: This method for producing an aliphatic polyester molded product comprises molding (A) an aliphatic polyester composition comprising (A1) an aliphatic polyester (e.g. polylactic acid, polybutylene succinate or a copolymer having a polylactic acid block and a polybutylene succinate block) having a property non producing a crystal on the fall of temperature from the melting point to the glass transition temperature at a rate of 10°C/min and (A2) a transparent filler comprising an aliphatic carboxylic acid amide, an aliphatic carboxylic acid salt, an aliphatic alcohol or an aliphatic carboxylic acid ester, and simultaneously or subsequently thermally treating the molded product. The components A1 and A2 in the component A are preferably added in amounts of 100 pts.wt. and (0.1-10) pts.wt., respectively.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

BEST AVAILABLE COPY

[Patent number]	3411168
[Date of registration]	20.03.2003
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Aliphatic series polyester and aliphatic series carboxylic amide which have the property which does not generate a crystal when the temperature is lowered the rate for 10-degree-C/from the melting point to glass transition temperature, The aliphatic series polyester constituent containing a kind of transparence [at least] nucleating additive chosen from the compound group which has the melting point of 40-300 degrees C which consists of aliphatic series carboxylate, fatty alcohol, and aliphatic series carboxylate is fabricated. The manufacture approach of the aliphatic series polyester Plastic solid which has simulataneously the transparency and the crystallinity which are characterized by heat-treating after the time of shaping, or shaping.

[Claim 2] The manufacture approach of the aliphatic-series polyester Plastic solid which has simulataneously the transparency and the crystallinity which are characterized by to fabricate the aliphatic series polyester constituent containing a kind of transparence [at least] nucleating additive chosen from the compound group which has the melting point of 40-300 degrees C which consists of the aliphatic series polyester which has the property which generates a crystal when the temperature is lowered the rate for 10-degree-C/from the melting point to glass transition temperature, aliphatic series carboxylic amide, aliphatic series carboxylate, fatty alcohol, and aliphatic series carboxylate.

[Claim 3] The manufacture approach of the aliphatic series polyester Plastic solid which the presentation ratio of aliphatic series polyester and a transparence nucleating additive in an aliphatic series polyester constituent indicated to the aliphatic series polyester 100 weight section to claim 1 which are the transparence nucleating additive 0.1 - 10 weight sections.

[Claim 4] The manufacture approach of the aliphatic series polyester Plastic solid which the presentation ratio of aliphatic series polyester and a transparence nucleating additive in an aliphatic series polyester constituent indicated to the aliphatic series polyester 100 weight section to claim 2 which are the transparence nucleating additive 0.1 - 10 weight sections.

[Claim 5] The manufacture approach of the aliphatic series polyester Plastic solid indicated to claim 3 whose aliphatic series polyester is polylactic acid, and whose transparence nucleating additive is aliphatic series carboxylic amide.

[Claim 6] The manufacture approach of the aliphatic series polyester Plastic solid indicated to claim 5 which was chosen from the group which aliphatic series carboxylic amide becomes from an ethylene VISCA pudding acid amide, an ethylene screw lauric-acid amide, ethylene screw oleic amide, m-xylylene screw octadecanamide, and m-xylylene screw-12-hydroxy octadecanamide, and which is a kind at least.

[Claim 7] The manufacture approach of the aliphatic series polyester Plastic solid indicated to claim 3 whose aliphatic series polyester is the copolymer which has a polylactic acid block and a polybutylene succinate block.

[Claim 8] A transparence nucleating additive A palmitic-acid amide, octadecanamide, an erucic-acid amide, A ** Henin acid amide, a ricinoleic-acid amide, hydroxy octadecanamide, An N-oleyl palmitic-acid amide, N-stearyl erucic-acid amide, An ethylene VISCA pudding acid amide, an ethylene screw lauric-acid amide, ethylene screw oleic amide, m-xylylene screw octadecanamide, m-xylylene screw-12-hydroxy octadecanamide, A sodium stearate, a stearin acid potassium, zinc stearate, montanoic acid calcium, ethylene glycol distearate, and stearyl alcohol -- since -- the manufacture approach of the aliphatic series polyester Plastic solid indicated to claim 7 which was chosen from the becoming group, and which is a kind at least.

[Claim 9] The manufacture approach of the aliphatic series polyester Plastic solid indicated to claim 4 whose aliphatic series polyester is polybutylene succinate.

[Claim 10] A transparency nucleating additive A palmitic-acid amide, octadecanamide, an erucic-acid amide, A ** Henin acid amide, a ricinoleic-acid amide, hydroxy octadecanamide, An N-oleyl palmitic-acid amide, N-stearyl erucic-acid amide, An ethylene VISCA pudding acid amide, an ethylene screw lauric-acid amide, ethylene screw oleic amide, m-xylylene screw octadecanamide, m-xylylene screw-12-hydroxy octadecanamide, A sodium stearate, a stearin acid potassium, zinc stearate, montanoic acid calcium, ethylene glycol distearate, and stearyl alcohol -- since -- the manufacture approach of the aliphatic series polyester Plastic solid indicated to claim 9 which was chosen from the becoming group, and which is a kind at least.

[Claim 11] The manufacture approach of the aliphatic series polyester Plastic solid indicated they to be [claims 1, 3, and 5 thru/or any of 8]. [to which the heat treatment approach is characterized by being filled up in the metal mold kept warm in the temperature requirement from the crystallization initiation temperature of this aliphatic series polyester constituent to crystallization termination temperature once fusing an aliphatic series polyester constituent, and making it crystallize]

[Claim 12] The manufacture approach of the aliphatic series polyester Plastic solid indicated they to be [claims 1, 3, and 5 thru/or any of 8] after the heat treatment approach carried out cooling solidification of the melt of an aliphatic series polyester constituent within metal mold and acquired the amorphous Plastic solid. [which is characterized by crystallizing the Plastic solid in the temperature requirement from the glass transition temperature of this constituent to the melting point]

[Claim 13] The aliphatic series polyester Plastic solid acquired by the manufacture approach indicated they to be [any / claim 1 thru/or / of 12].

[Claim 14] The aliphatic series polyester Plastic solid of claim 13 with which the Hayes value of 1mm thickness has 30% or less of transparency, and the crystallinity whose degree of crystallinity is 10% or more.

[Claim 15] The aliphatic series polyester Plastic solid containing a kind of transparency [at least] nucleating additive chosen from the compound group which has the melting point of 40-300 degrees C which consists of aliphatic series polyester, aliphatic series carboxylic amide, fatty alcohol, and aliphatic series carboxylate which has transparency and crystallinity simulataneously.

[Claim 16] The aliphatic series polyester Plastic solid which the presentation ratio of aliphatic series polyester and a transparency nucleating additive indicated to the aliphatic series polyester 100 weight section to claim 15 which are the transparency nucleating additive 0.1 - 10 weight sections.

[Claim 17] The aliphatic series polyester Plastic solid whose aliphatic series polyester is polylactic acid and which was indicated to claim 16.

[Claim 18] The aliphatic series polyester Plastic solid indicated to claim 16 whose aliphatic series polyester is the copolymer and/or polybutylene succinate which have a polylactic acid block and a polybutylene succinate block.

[Claim 19] The Plastic solid indicated to claim 17 whose transparency nucleating additive is aliphatic series carboxylic amide.

[Claim 20] The Plastic solid indicated at least to claim 19 which is a kind of compound chosen from the group which aliphatic series carboxylic amide becomes from an ethylene VISCA pudding acid amide, an ethyne screw lauric-acid amide, ethylene screw oleic amide, m-xylylene screw TEARIN acid amide, and an m-xylylene screw-12-hydroxy stearin acid ad.

[Claim 21] A transparency nucleating additive A palmitic-acid amide, octadecanamide, an erucic-acid amide, A behenic acid amide, a ricinoleic-acid amide, hydroxy octadecanamide, An N-oleyl palmitic-acid amide, N-stearyl erucic-acid amide, An ECHIRE VISCA pudding acid amide, an ethylene screw lauric-acid amide, ethylene screw oleic amide, m-xylylene screw-12-hydroxy octadecanamide, a sodium stearate, The Plastic solid indicated at least to claim 18 which is a kind of compound chosen from the group which consists of a stearin acid potassium, zinc stearate, montanoic acid calcium, ethylene glycol distearate, and stearyl alcohol.

[Claim 22] The Plastic solid which transparency indicated to claim 15 whose degree of crystallinity it is an IZU value or 30% or less in that of 1mm thickness, and is 10% or more thru/or any of 21.

[Claim 23] A palmitic-acid amide, octadecanamide, an erucic-acid amide, a behenic acid amide, A ricinoleic-acid amide, hydroxy octadecanamide, an N-oleyl palmitic-acid amide, N-stearyl erucic-acid amide, an ECHIRE VISCA pudding acid amide, an ethylene screw lauric-acid amide, Ethylene screw oleic amide, m-xylylene screw-12-hydroxy octadecanamide, How to use at least a kind of compound chosen from the group which consists of a sodium stearate, a stearin acid potassium, zinc stearate, montanoic acid calcium, ethylene glycol distearate, and stearyl alcohol as a transparency nucleating additive for aliphatic

series polyester.

[Claim 24] How to use it as a transporence nucleating additive for aliphatic series polyester which has the property which does not generate a crystal when a kind of compound chosen from the group which consists of an ethylene VISCA pudding acid amide, an ethylene screw lauric-acid amide, ethylene screw oleic amide, m-xylylene screw octadecanamide, and m-xylylene screw-12-hydroxy octadecanamide is lowered the rate for 10-degree-C/from the melting point to glass transition temperature at least.

[Claim 25] How to use at least a kind of compound chosen from the group which consists of an ethylene VISCA pudding acid amide, an ethylene screw lauric-acid amide, ethylene screw oleic amide, m-xylylene screw octadecanamide, and m-xylylene'screw-12-hydroxy octadecanamide as a transporence nucleating additive for polylactic acid.

[Claim 26] A palmitic-acid amide, octadecanamide, an erucic-acid amide, a behenic acid amide, A ricinoleic-acid amide, hydroxy octadecanamide, an N-oleyl palmitic-acid amide, N-stearyl erucic-acid amide, an ECHIRE VISCA pudding acid amide, an ethylene screw lauric-acid amide, Ethylene screw oleic amide, m-xylylene screw-12-hydroxy octadecanamide, A sodium stearate, a stearin acid potassium, zinc stearate, At least a kind of compound chosen from the group which consists of montanoic acid calcium, ethylene glycol distearate, and stearyl alcohol How to use it as a transporence nucleating additive for aliphatic series polyester which has the property which generates a crystal when the temperature is lowered the rate for 10-degree-C/from the melting point to glass transition temperature.

[Claim 27] A palmitic-acid amide, octadecanamide, an erucic-acid amide, a behenic acid amide, A ricinoleic-acid amide, hydroxy octadecanamide, an N-oleyl palmitic-acid amide, N-stearyl erucic-acid amide, an ECHIRE VISCA pudding acid amide, an ethylene screw lauric-acid amide, Ethylene screw oleic amide, m-xylylene screw-12-hydroxy octadecanamide, A sodium stearate, a stearin acid potassium, zinc stearate, At least a kind of compound chosen from the group which consists of montanoic acid calcium, ethylene glycol distearate, and stearyl alcohol How to use it as the copolymer which has a polylactic acid block and a polybutylene succinate block, and/or a transporence nucleating additive for polybutylene succinate.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention contains the transparence nucleating additive which was chosen from the compound group which has the melting point of 40-300 degrees C which consists of aliphatic series polyester, ***** carboxylic amide, aliphatic series carboxylate, fatty alcohol, and aliphatic series carboxylate and which is a kind at least, and relates to the Plastic solid manufactured by that cause by the approach of manufacturing the Plastic solid which has transparency and crystallinity simulataneously, and the list.

[0002]

[Description of the Prior Art] Even if recently and general-purpose plastics carry out laying-under-the-ground processing since the amount of dust is increased and also it is hardly decomposed under natural environment in case they are discarded after use, the scene was spoiled by the plastics remained and abandoned in the earth semipermanently, and the problem of the living environment of a marine organism being destroyed has arisen by it. On the other hand, the aliphatic series polyester guided from a polyhydroxy carboxylic acid like polylactic acid as a polymer which has resolvability by thermoplasticity, and aliphatic series polyhydric alcohol like polybutylene succinate and an aliphatic series multiple-valued carboxylic acid has been developed. These polymers are decomposed within one year 100% from several months in the body of an animal. Moreover, when placed all over soil or seawater, under the damp environment, decomposition is begun in several weeks and it will disappear from about one year in several years, and since the decomposition product has the property of becoming a lactic acid and a carbon dioxide harmless to the body, and water, it is capturing the spotlight as an alternative of a medical-application ingredient or general-purpose resin further.

[0003] On the other hand, the need of transparent plastic film is also expanding increase and its application by leaps and bounds in recent years with fast progress of the ED in fields, such as electronics, mechatronics, optoelectronics, laser (optical communication, CD, CD-ROM, CD-R, LD and DVD, a magneto-optic recording, etc. are included.), liquid crystal, optics, office automation (OA), and a factory automation. As an example of the application, the application of the film for exaggerated head projectors, the film for platemaking, a tracing film, a food wrapping film, the film for agriculture, etc. is mentioned, for example. As an example of a highly efficient application, transparent conductive films (for example, screen touch panel for a computer input etc.), a heat ray reflective film, the film for liquid crystal displays, the polarization film for liquid crystal displays, PCB (printed circuit base), etc. are mentioned, for example.

[0004] Conventionally, although flexible (flexibility) low hard films, such as glass, an acrylic (polymethylmethacrylate, PMMA), and a polycarbonate (PC), have been used for these applications, it is in the inclination for the alternative with the bright film excellent in flexibility, shaping ease, thermal resistance, etc. to be needed, also in these applications recently. It is possible to accept a part of such alternative need with a polyethylene tele FUTA rate (PET) film. However, for example, by PET, it may become a problem at an application as which resolvability is required. It is expected that the meaning which the bright film which has simulataneously transparency / thermal resistance (crystallinity) / resolvability achieves in the technical field of a bright film from such a background is large.

[0005] By the way, the Plastic solid of aliphatic series polyester, such as a copolymer of polylactic acid and the lactic acid which are resolvability and a thermoplastic polymer, other aliphatic series hydroxycarboxylic acid, and/or an aliphatic series polyhydric alcohol and an aliphatic series multiple-valued carboxylic acid For example, mold goods, such as Vo ** RU which has a three-dimension-configuration, the film and sheet which are not extended [which has a two-dimensional configuration], and (the filament and yarn) which

are not extended [which has an one dimension-configuration] Usually, it is amorphism nature immediately after shaping, and since the crystal of the wavelength of light used as the cause scattered about in light and the magnitude more than comparable hardly exists, it is transparent. However, although this transparent Plastic solid is amorphism nature therefore, it is usually inferior to thermal resistance. For example, although the amorphous polylactic acid container was excellent in transparency, its thermal resistance was low, boiling water or a microwave oven could not be used, but the application was limited. For this reason, in order to raise thermal resistance, it is filled up in the metal mold held near crystallization temperature at the time of fabrication, or heat-treats [heat-treat / the mold goods of amorphism nature / after shaping / (annealing)]. If degree of crystallinity is raised, the crystal (for example, spherulite) of the wavelength of light which usually becomes the cause scattered about in light, and the magnitude more than comparable will grow quickly, will make a crystal grow to the magnitude more than the wavelength of the light, and will be opaque [a Plastic solid].

[0006] Thus, in having been based on the Prior art, it was difficult like the antinomy to give transparency and crystallinity at coincidence to the Plastic solid of aliphatic series polyester, such as a copolymer of polylactic acid, a lactic acid, other aliphatic series hydroxycarboxylic acid, and/or an aliphatic series polyhydric alcohol and an aliphatic series multiple-valued carboxylic acid. Moreover, although it is crystallinity immediately after shaping and being excelled in thermal resistance, since the crystal of the wavelength of light used as the cause scattered about in light and the magnitude more than comparable exists, it is [in / aliphatic series polyester] usually opaque [crystalline aliphatic series polyester, such as polybutylene succinate,]. The technique which gives transparency to the Plastic solid of such crystalline opaque aliphatic series polyester is not known until now. That is, in having been based on the Prior art, it was difficult for the Plastic solid of aliphatic series polyester to give transparency and crystallinity at coincidence, and the actual condition was that there is nothing that has transparency and crystallinity (thermal resistance) simulataneously in the Plastic solid of aliphatic series polyester further.

[0007] On the other hand, by adding a transparence nucleating additive (rarefaction crystalline-nucleus agent) in the technical field about general-purpose resin, growth of a spherulite is controlled and the technique which gives transparency at coincidence to a Plastic solid is known. It is supposed that there are an operation which controls the excessive growth in "magnitude" about a crystal, an increase operation in a "number", a promotion operation in a "crystallization rate", etc. a transparence nucleating additive. The technique which adds a sorbitol derivative to polypropylene resin and gives transparency to a polypropylene resin Plastic solid as the example, for example, the approach of adding the aromatic polyester impalpable powder which makes a terephthalic acid and resorcinol the main configuration units, in order to promote the crystallization rate of polyethylene terephthalate, etc. can be mentioned. however, the technical field about aliphatic series polyester -- if it is, the technique which controls excessive growth in "magnitude", is increased in a "number" about a crystal by the transparence nucleating additive, and is promoted in a "crystallization rate", as a result gives transparency and crystallinity at coincidence to a Plastic solid is not known.

[0008] The mechanism of the transparency manifestation by the transparence nucleating additive in a [operation mechanism of transparence nucleating additive] crystalline polymer Plastic solid is not necessarily in **. Moreover, this invention is not restrained by a specific mechanism or a specific assumption. To add a transparence nucleating additive and attain the rarefaction of a crystalline polymer Plastic solid, it is usually necessary to set up appropriately the conditions (for example, crystallization temperature, crystallization time amount, etc.) of crystal growth. For example, the mechanism of the transparency manifestation by the transparence nucleating additive in a crystalline polymer Plastic solid can also be explained with the following models.

[0009] ** Since there are few crystalline nuclei from which the guide peg of crystal growth serves as a loan as compared with the place gold which added the transparence nucleating additive when a resin Plastic solid is crystallized without adding the model transparence nucleating additive of the crystalline polymer Plastic solid which does not add a transparence nucleating additive, a small number of spherulite will generate relatively, and the magnitude of each spherulite will become big overwhelmingly relatively as a result. That is, about per unit volume, even if it is the same degree of crystallinity as compared with the case where a transparence nucleating additive is added, a big crystal carries out a small number of generation relatively, and in order to scatter about the light in order that the crystal of the wavelength of the light and the magnitude more than comparable may generate, and not to make it go straight on, the crystalline polymer Plastic solid which does not add a transparence nucleating additive will be opaque as a result.

[0010] ** Since the guide peg whose transparence nucleating additive is crystal growth serves as a

crystalline nucleus used as starting when the model transparency nucleating additive of the crystalline polymer Plastic solid which added the transparency nucleating additive is added and a resin Plastic solid is crystallized, as compared with the case where a transparency nucleating additive is not added, the crystal of an overwhelming majority can generate relatively and magnitude of each crystal can be relatively made into a small thing overwhelmingly as a result. That is, since it is made to go straight on, without scattering about the light in order that a small crystal may carry out overwhelming-majority generation relatively and the crystal of magnitude quite smaller than the wavelength of the light may generate as a result about per unit volume, even if it is the same degree of crystallinity as compared with the case where a transparency nucleating additive is not added, the crystalline polymer Plastic solid which added the transparency nucleating additive can be made transparent.

[0011] the technical field which adds an additive in [additive of aliphatic series polyester] aliphatic series polyester -- if it is, the following techniques are known, for example.

[0012] The technique which gives blocking resistance or slipping nature to the softened ** let is indicated by adding the bis-amide (example; ethylene screw octadecanamide) of a higher fatty acid and the metal salt (example; calcium stearate) 0.001 of a higher fatty acid - the 0.05 weight sections in the pellet 100 weight section which becomes JP,6-299054,A from the thermoplastic polymer constituent which uses the copolymer of polylactic acid or a lactic acid, and hydroxycarboxylic acid as a principal component. There is a critical-like meaning at the point of numerical limitation called the 0.001 - 0.05 weight section making the optimal blocking resistance or slipping nature discover here. That is, if the 0.05 weight sections are exceeded, a slip of pellets will be produced and a moldability will fall remarkably. This invention and this invention are contrasted by the following two points.

(1) This invention adds an additive (lubricant or blocking-proof agent) on a pellet, and is made to adhere to it on the surface of a pellet, this invention carries out melting mixing of the additive (transparency nucleating additive) at homogeneity at a polymer component to being demonstrated when the pellet at the time of shaping fuses that effectiveness from a solid state, and that effectiveness is demonstrated, when crystallizing after [which carries out solidification crystallization from a melting condition] solidifying at the time.

(2) This invention carries out large quantity (usually 1%) addition of the additive (transparency nucleating additive) relatively at a polymer component to this invention carrying out small quantity (below the 0.05 weight sections) addition of the additive (lubricant or blocking-proof agent) relatively at a pellet.

(3) It is the approach this invention acquires a crystalline Plastic solid to this invention being the approach of acquiring the Plastic solid of amorphism nature.

[0013] The shaping approach of the biodegradability lactic-acid system polymer characterized by carrying out melting kneading of the 0.051 - 1.0 weight section, and carrying out injection molding of the mixture of a fatty acid, a fatty-acid amide, or a fatty acid and a fatty-acid amide to the thermoplastic polymer constituent 100 weight section which uses the copolymer of polylactic acid or a lactic acid, and hydroxycarboxylic acid as a principal component is indicated by JP,8-27363,A. The thermoplastic polymer constituent which uses the copolymer of polylactic acid or a lactic acid, and hydroxycarboxylic acid as a principal component not necessarily needs a release agent with a not sufficient mold-release characteristic by the case. In injection molding which manufactures many Plastic solids by one-time shaping especially, especially in order not to reduce productivity, a mold-release characteristic poses a problem. However, the general release agent had the problem of reducing the transparency and reinforcement of a Plastic solid. This invention is a technique which solves such a problem by giving the outstanding mold-release characteristic, maintaining the transparency and reinforcement in amorphous state to a Plastic solid by carrying out specified quantity combination and carrying out injection molding of a fatty acid and/or the fatty-acid amide to the thermoplastic polymer constituent which uses the copolymer of polylactic acid or a lactic acid, and hydroxycarboxylic acid as a principal component after melting kneading. This invention and this invention are contrasted by the following two points.

(1) It is an indispensable component to crystallize this invention on condition that predetermined after the time of shaping or shaping to it being an indispensable component not to crystallize this invention after shaping in the case of the polylactic acid of amorphism nature.

(2) This invention of this invention is effective also in the method of fabricating not only injection molding but the others to being effective in injection molding which manufactures many Plastic solids by one-time shaping especially.

[0014] 80 - 95 % of the weight of L-lactic-acid system polymers whose L-lactic acid ratio is 75% or more at the Europe patent public presentation official report No. 683207, The mixture 100 weight section of 5 - 20 % of the weight of plasticizers chosen from the group which consists of polyhydric-alcohol ester and

hydroxy multiple-valued carboxylate, SiO₂ is contained 90% or more, and it crystallizes by heat-treating the L-lactic acid system polymer constituent which consists of the blocking-proof agent 0.1 of 7-50nm of mean diameters - the 5 weight sections, and lubricant 0.1 - 2 weight sections at 40-65 degrees C, and postforming is carried out and the technique of manufacturing a Plastic solid is indicated. It is one with a low (example: polylactic acid, about 58 degrees C) glass transition point, and as a pellet, when it was going to supply the forming cycle from the hopper, the L-lactic acid polymer whose L-lactic acid ratio is 75% or more was the hopper lower part etc., and the front faces of the softened pellet welded it mutually with heat and a pressure, and it had the problem of becoming a lump at the shape of a cluster. When such ** let that carried out thermal melting arrival was supplied to the forming cycle as it was, there was a problem of inviting deterioration of the quality (the ease of fabrication, transparency, reinforcement, flexibility, an appearance, smooth nature, etc.) of a Plastic solid. This invention is a technique which solves such a problem by giving blocking resistance and slipping nature to ** let, giving thermal resistance and considering as the pellet which cannot carry out surface weld easily by heat-treating this pellet and crystallizing, further, when an L-lactic acid ratio carries out little addition mixing and pelletizes a specific compound to the L-lactic acid polymer which is 75% or more. This invention and this invention are contrasted in respect of the following.

(1) As opposed to being demonstrated, when this invention adds an additive (lubricant or blocking-proof agent) on a pellet, and is made to adhere to it on the surface of a pellet, it heat-treats further and the pellet at the time of shaping fuses that effectiveness from a solid state This invention carries out melting mixing of the additive (transparence nucleating additive) at homogeneity at a polymer component, and the effectiveness is demonstrated, when crystallizing after [which carries out solidification crystallization from a melting condition] solidifying at the time.

(2) It is an indispensable component to crystallize this invention on condition that predetermined after the time of shaping or shaping to it being an indispensable component to heat-treat this invention before shaping in the case of the L-lactic acid polymer of amorphism nature.

(3) In order that this invention may give blocking resistance, in this invention, a blocking-proof agent is not an indispensable component to a blocking-proof agent (example: SiO₂) being an indispensable component. [0015] Like ****, it was difficult by having been based on the Prior art to give transparency and crystallinity at coincidence to the Plastic solid of aliphatic series polyester, such as a copolymer of polylactic acid, a lactic acid, other aliphatic series hydroxycarboxylic acid, and/or an aliphatic series polyhydric alcohol and an aliphatic series multiple-valued KARUPON acid, like the antinomy.

[0016] That this invention persons make the Plastic solid of aliphatic series polyester discover transparency and crystallinity to coincidence hit that it was a very significant solution technical problem on an idea. Such grasp of the whereabouts in question by this invention persons has not been conventionally recognized at all for some of these contractors. this invention persons actually from such a viewpoint in aliphatic series polyester, such as a copolymer of polylactic acid, a lactic acid, other aliphatic series hydroxycarboxylic acid, and/or an aliphatic series polyhydric alcohol and an aliphatic series multiple-valued carboxylic acid, as a transparence nucleating additive Although injection molding was tried using the sorbitol derivative which is a transparence nucleating additive for polypropylene resin, the nucleating additive of the Lynn system, talc, the diameter (1- dozens of nm) silica of an ultrafine particle, a calcium lactate or sodium benzoate, etc. Coincidence was not able to be made to give transparency and crystallinity to these aliphatic series polyester only by these. Thus, even if it used the transparence nucleating additive of well-known official business the time of shaping, or before and after shaping in forming technique, such as general injection molding, blow molding, and compression molding, about aliphatic series polyester, such as a copolymer of polylactic acid, a lactic acid, other aliphatic series hydroxycarboxylic acid, and/or an aliphatic series polyhydric alcohol and an aliphatic series multiple-valued carboxylic acid, it was difficult to carry out the coincidence manifestation of transparency and the crystallinity (thermal resistance).

[0017]

[The technical problem which is going to solve a technical problem] This invention makes it a technical problem to acquire the Plastic solid of aliphatic series polyester including the polylactic acid which has transparency and crystallinity (thermal resistance) in coincidence.

[0018]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, as a result of inquiring wholeheartedly, by adding a certain specific compound in aliphatic series polyester, and crystallizing a Plastic solid after the time of shaping, or shaping, this invention persons look at that the Plastic solid which has transparency and crystallinity (thermal resistance) simulataneously is acquired, it is in them, and they came to complete the beginning and this invention. This invention is specified according to the matter

indicated to the following [1] - [27].

[0019] [1] Aliphatic series polyester and aliphatic series carboxylic amide which have the property which does not generate a crystal when the temperature is lowered the rate for 10-degree-C/from the melting point to glass transition temperature, The aliphatic series polyester constituent containing a kind of transparency [at least] nucleating additive chosen from the compound group which has the melting point of 40-300 degrees C which consists of aliphatic series carboxylate, fatty alcohol, and aliphatic series carboxylate is fabricated. The manufacture approach of the aliphatic series polyester Plastic solid which has simultaneously the transparency and the crystallinity which are characterized by heat-treating after the time of shaping, or shaping.

[0020] [2] The manufacture approach of the aliphatic-series polyester Plastic solid which has simultaneously the transparency and the crystallinity which are characterized by to fabricate the aliphatic-series polyester constituent containing a kind of transparency [at least] nucleating additive chosen from the compound group which has the melting point of 40-300 degrees C which consists of the aliphatic series polyester which has the property which generates a crystal when the temperature is lowered the rate for 10-degree-C/from the melting point to glass transition temperature, aliphatic series carboxylic amide, aliphatic series carboxylate, fatty alcohol, and aliphatic series carboxylate.

[0021] [3] The manufacture approach of the aliphatic series polyester Plastic solid which the presentation ratio of aliphatic series polyester and a transparency nucleating additive in an aliphatic series polyester constituent indicated to the aliphatic series polyester 100 weight section to [1] which is the transparency nucleating additive 0.1 - 10 weight sections.

[0022] [4] The manufacture approach of the aliphatic series polyester Plastic solid which the presentation ratio of aliphatic series polyester and a transparency nucleating additive in an aliphatic series polyester constituent indicated to the aliphatic series polyester 100 weight section to [2] which is the transparency nucleating additive 0.1 - 10 weight sections.

[0023] [5] The manufacture approach of the aliphatic series polyester Plastic solid indicated to [3] whose aliphatic series polyester is polylactic acid, and whose a transparency nucleating additive is aliphatic series carboxylic amide.

[0024] [6] The manufacture approach of the aliphatic series polyester Plastic solid indicated to [5] which was chosen from the group which aliphatic series carboxylic amide becomes from an ethylene VISCA pudding acid amide, an ethylene screw lauric-acid amide, ethylene screw oleic amide, m-xylylene screw octadecanamide, and m-xylylene screw-12-hydroxy octadecanamide, and which is a kind at least.

[0025] [7] The manufacture approach of the aliphatic series polyester Plastic solid indicated to [3] whose aliphatic series polyester is the copolymer which has a polylactic acid block and a polybutylene succinate block.

[0026] A transparency nucleating additive [8] A palmitic-acid amide, octadecanamide, an erucic-acid amide, A ** Henin acid amide, a ricinoleic-acid amide, hydroxy octadecanamide, An N-oleyl palmitic-acid amide, N-stearyl erucic-acid amide, An ethylene VISCA pudding acid amide, an ethylene screw lauric-acid amide, ethylene screw oleic amide, m-xylylene screw octadecanamide, m-xylylene screw-12-hydroxy octadecanamide, a sodium stearate, a stearin acid potassium, zinc stearate, montanoic acid calcium, ethylene glycol distearate, and stearyl alcohol -- since -- the manufacture approach of the aliphatic series polyester Plastic solid indicated to [7] which was chosen from the becoming group, and which is a kind at least.

[0027] [9] The manufacture approach of the aliphatic series polyester Plastic solid indicated to [4] whose aliphatic series polyester is polybutylene succinate.

[0028] A transparency nucleating additive [10] A palmitic-acid amide, octadecanamide, An erucic-acid amide, a ** Henin acid amide, a ricinoleic-acid amide, hydroxy octadecanamide, An N-oleyl palmitic-acid amide, N-stearyl erucic-acid amide, An ethylene VISCA pudding acid amide, an ethylene screw lauric-acid amide, ethylene screw oleic amide, m-xylylene screw octadecanamide, m-xylylene screw-12-hydroxy octadecanamide, a sodium stearate, a stearin acid potassium, zinc stearate, montanoic acid calcium, ethylene glycol distearate, and stearyl alcohol -- since -- the manufacture approach of the aliphatic series polyester Plastic solid indicated to [9] which was chosen from the becoming group, and which is a kind at least.

[0029] [11] The manufacture approach of the aliphatic series polyester Plastic solid indicated they to be [any of [1], [3], [5], or [8] to which the heat treatment approach is characterized by being filled up in the metal mold kept warm in the temperature requirement from the crystallization initiation temperature of this aliphatic series polyester constituent to crystallization termination temperature once fusing an aliphatic series polyester constituent, and making it crystallize].

[0030] [12] The manufacture approach of the aliphatic series polyester Plastic solid indicated they to be

[any of [1], [3], [5], or [8] which are characterized by crystallizing the Plastic solid in the temperature requirement from the glass transition temperature of this constituent to the melting point] after the heat treatment approach carried out cooling solidification of the melt of an aliphatic series polyester constituent within metal mold and acquired the amorphous Plastic solid.

[0031] [13] The aliphatic series polyester Plastic solid acquired by the manufacture approach indicated they to be [any of [1] thru/or [12]].

[0032] [14] [13] aliphatic series polyester Plastic solids with which the Hayes value of 1mm thickness has 30% or less of transparency, and the crystallinity whose degree of crystallinity is 10% or more.

[0033] [15] The aliphatic series polyester Plastic solid containing a kind of transparency [at least] nucleating additive chosen from the compound group which has the melting point of 40-300 degrees C which consists of aliphatic series polyester, aliphatic series carboxylic amide, fatty alcohol, and aliphatic series carboxylate which has transparency and crystallinity simulataneously.

[0034] [16] The aliphatic series polyester Plastic solid which the presentation ratio of aliphatic series polyester and a transparency nucleating additive indicated to the aliphatic series polyester 100 weight section to [15] which is the transparency nucleating additive 0.1 - 10 weight sections.

[0035] [17] The aliphatic series polyester Plastic solid whose aliphatic series polyester is polylactic acid and which was indicated to [16].

[0036] [18] The aliphatic series polyester Plastic solid indicated to [16] whose aliphatic series polyester is the copolymer and/or polybutylene succinate which have a polylactic acid block and a polybutylene succinate block.

[0037] [19] The Plastic solid indicated to [17] whose a transparency nucleating additive is aliphatic series carboxylic amide.

[0038] [20] The Plastic solid indicated at least to [19] which is a kind of compound chosen from the group which aliphatic series carboxylic amide becomes from an ethylene VISCA pudding acid amide, an ethyne screw lauric-acid amide, ethylene screw oleic amide, m-xylylene screw TEARIN acid amide, and an m-xylylene screw-12-hydroxy stearin acid ad.

[0039] A transparency nucleating additive [21] A palmitic-acid amide, octadecanamide, An erucic-acid amide, a behenic acid amide, a ricinoleic-acid amide, hydroxy octadecanamide, An N-oleyl palmitic-acid amide, N-stearyl erucic-acid amide, An ECHIRE VISCA pudding acid amide, an ethylene screw lauric-acid amide, ethylene screw oleic amide, m-xylylene screw-12-hydroxy octadecanamide, a sodium stearate, The Plastic solid indicated at least to [18] which is a kind of compound chosen from the group which consists of a stearin acid potassium, zinc stearate, montanoic acid calcium, ethylene glycol distearate, and stearyl alcohol.

[0040] [22] The Plastic solid indicated to any of [15] thru/or [21] whose transparency is an IZU value or 30% or less in that of 1mm thickness and, whose degree of crystallinity is 10% or more.

[0041] [23] A palmitic-acid amide, octadecanamide, an erucic-acid amide, A behenic acid amide, a ricinoleic-acid amide, hydroxy octadecanamide, An N-oleyl palmitic-acid amide, N-stearyl erucic-acid amide, An ECHIRE VISCA pudding acid amide, an ethylene screw lauric-acid amide, ethylene screw oleic amide, m-xylylene screw-12-hydroxy octadecanamide, a sodium stearate, How to use at least a kind of compound chosen from the group which consists of a stearin acid potassium, zinc stearate, montanoic acid calcium, ethylene glycol distearate, and stearyl alcohol as a transparency nucleating additive for aliphatic series polyester.

[0042] [24] How to use it as a transparency nucleating additive for aliphatic series polyester which has the property which does not generate a crystal when a kind of compound chosen from the group which consists of an ethylene VISCA pudding acid amide, an ethylene screw lauric-acid amide, ethylene screw oleic amide, m-xylylene screw octadecanamide, and m-xylylene screw-12-hydroxy octadecanamide is lowered the rate for 10-degree-C/from the melting point to glass transition temperature at least.

[0043] [25] How to use at least a kind of compound chosen from the group which consists of an ethylene VISCA pudding acid amide, an ethylene screw lauric-acid amide, ethylene screw oleic amide, m-xylylene screw octadecanamide, and m-xylylene screw-12-hydroxy octadecanamide as a transparency nucleating additive for polylactic acid.

[0044] [26] A palmitic-acid amide, octadecanamide, an erucic-acid amide, A behenic acid amide, a ricinoleic-acid amide, hydroxy octadecanamide, An N-oleyl palmitic-acid amide, N-stearyl erucic-acid amide, An ECHIRE VISCA pudding acid amide, an ethylene screw lauric-acid amide, ethylene screw oleic amide, m-xylylene screw-12-hydroxy octadecanamide, a sodium stearate, A stearin acid potassium, zinc stearate, montanoic acid calcium, How to use it as a transparency nucleating additive for aliphatic series

polyester which has the property which generates a crystal when a kind of compound chosen from the group which consists of ethylene glycol distearate and stearyl alcohol is lowered the rate for 10-degree-C/ from the melting point to glass transition temperature at least.

[0045] [27] A palmitic-acid amide, octadecanamide, an erucic-acid amide, A behenic acid amide, a ricinoleic-acid amide, hydroxy octadecanamide, An N-oleyl palmitic-acid amide, N-stearyl erucic-acid amide, An ECHIRE VISCA pudding acid amide, an ethylene screw lauric-acid amide, ethylene screw oleic amide, m-xylylene screw-12-hydroxy octadecanamide, a sodium stearate, A stearin acid potassium, zinc stearate, montanoic acid calcium, How to use at least a kind of compound chosen from the group which consists of ethylene glycol distearate and stearyl alcohol as the copolymer which has a polylactic acid block and a polybutylene succinate block, and/or a transparency nucleating additive for polybutylene succinate.

[0046]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail.

In [aliphatic series polyester] this invention aliphatic series polyester the homopolymer (for example, polylactic acid and polyglycolic acid --) of aliphatic series hydroxycarboxylic acid copolymers (for example, the copolymer of a lactic acid and a glycolic acid --), such as the Pori caproic acid Homopolymers of aliphatic series polyhydric alcohol and an aliphatic series multiple-valued carboxylic acid, such as a copolymer of a lactic acid and a caproic acid And a copolymer (For example, polybutylene succinate, a polyethylene horse mackerel peat, etc.) for example, the copolymer of butanediol, a succinic acid, and an adipic acid -- The copolymer of ethylene glycol and butanediol, and a succinic acid etc., The copolymers (for example, block copolymer of polylactic acid and polybutylene succinate) which consist of aliphatic series hydroxycarboxylic acid, aliphatic series polyhydric alcohol, and an aliphatic series multiple-valued carboxylic acid, and those mixture are included. Moreover, in the case of mixture, a compatibilizer may be contained. When aliphatic series polyester is a copolymer, which formats, such as a random copolymer, a shift copolymer, a block copolymer, and a graft copolymer, are sufficient as the format of the array of a copolymer. Furthermore, the bridge could be constructed at least over the part by cross linking agents, such as polysaccharide, such as multiple-valued isocyanates, such as xylylene diisocyanate, 2, and 4-tolylene diisocyanate, a cellulose and an acetyl cellulose, and ethyl cellulose, these have at least a very good part in which structures, such as a line, annular, a letter of branching, stellate, and a three-dimensional network, and there is no limit in any way.

[0047] In the aliphatic series polyester of this invention, the block copolymer of the block copolymer of polylactic acid especially Polly L-lactic acid, the Pori caproic acid especially a Polly epsilon-caproic acid, polylactic acid, and a Polly 6-hydroxy caproic acid especially the block copolymer of Polly L-lactic acid and a Polly 6-hydranalium KISHIKAPU opening N acid, polybutylene succinate, and polylactic acid and polybutylene succinate, especially the block copolymer of Polly L-lactic acid and polybutylene succinate are desirable. There is nothing.

[0048] As an example of the aliphatic series hydroxycarboxylic acid which constitutes aliphatic series polyester in [aliphatic series hydroxycarboxylic acid] this invention, a glycolic acid, a lactic acid, 3-hydroxy ****, 4-hydroxy ****, a 4-hydroxy valeric acid, 5-hydroxy *****, a 6-hydroxy caproic acid, etc. are mentioned, for example. These may be one kind or two kinds or more of mixture. Moreover, when aliphatic series hydroxycarboxylic acid has asymmetrical carbon, you may be L bodies, D object, and its mixture, i.e., racemic modification.

[0049] As an example of the aliphatic series multiple-valued carboxylic acid which constitutes aliphatic series polyester in [aliphatic series multiple-valued carboxylic-acid and its anhydride] this invention, the anhydrides, such as aliphatic series dicarboxylic acid, such as oxalic acid, a succinic acid, a malonic acid, a glutaric acid, an adipic acid, a pimelic acid, a suberic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, undecane diacid, and dodecane diacid, etc. are mentioned, for example. These may be one kind or two kinds or more of mixture.

[0050] As an example of the aliphatic series polyhydric alcohol which constitutes aliphatic series polyester in [aliphatic series polyhydric-alcohol] this invention, ethylene glycol, diethylene-glycol, triethylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 3-methyl -1, 5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1, 9-nonane diol, neopentyl glycol, tetramethylene glycol, 1, and 4-cyclohexane dimethanol etc. is mentioned, for example. These may be one kind or two kinds or more of mixture.

[0051] As an example of [polysaccharide] polysaccharide, for example A cellulose, a cellulose nitrate, Cellulose acetate, methyl cellulose, ethyl cellulose, celluloid, Viscose rayon, a regenerated cellulose, cellophane, cuprammonium rayon, cuprammonium rayon, Although these derivatives are mentioned, a KYUPURO fan, Bemberg, a hemicellulose, starch, an amylopectin, a dextrin, a dextran, glycogen, pectin, a

chitin, chitosan, gum arabic, Cyamopsis Gum, locust bean gum, acacia gum, etc. Especially an acetyl cellulose and ethyl cellulose are used for a good target. These may be one kind or two kinds or more of mixture.

[0052] If sufficient machine physical properties are substantially shown when molecular weight of the aliphatic series polyester used in [molecular weight of aliphatic series polyester] this invention is used as the Plastic solid of the application made into the purpose, for example, a packing material, a container, etc., especially the molecular weight will not be restricted. As molecular weight of aliphatic series polyester, 10,000-5 million are desirable, generally, 30,000-3 million are more desirable as weight average molecular weight, 50,000-2 million are more desirable, 70,000-1 million are still more desirable, and 90,000-500,000 are the most desirable. Generally, when weight average molecular weight is smaller than 10,000, it may not be enough, or when molecular weight is conversely larger than 5 million, handling may become difficult, or machine physical properties may become uneconomical. The weight average molecular weight and molecular weight distribution of aliphatic series polyester which are used in this invention are controllable to a desired thing in the manufacture approach by choosing suitably reaction conditions, such as extent of dehydration of the class of solvent, the class of catalyst and an amount, reaction temperature, reaction time, the **** approach of the solvent distilled with azeotropy, and the solvent of the system of reaction.

[0053] Especially the manufacture approach of the polyester of [manufacture approach of aliphatic series polyester] this invention is not restricted. For example, the method of having consulted the approach currently indicated by JP,6-65360,A as an example of the manufacture approach of aliphatic series polyester of having a lactic acid in polylactic acid and a structural unit as shown in the below-mentioned example 2 of manufacture is mentioned. That is, it is the direct dehydration condensation method which carries out dehydration condensation of hydroxycarboxylic acid other than a lactic acid and/or a lactic acid, or aliphatic series diol and aliphatic series dicarboxylic acid as it is under existence of an organic solvent and a catalyst. The method of having consulted the approach currently indicated by JP,7-173266,A, for example as other examples of reference of the manufacture approach of aliphatic series polyester of having a lactic acid in a structural unit as shown in the below-mentioned examples 3-6 of manufacture is mentioned. That is, it is the approach of carrying out the ester exchange reaction of the homopolymer of at least two kinds of aliphatic series polyester to a copolymerization list under existence of a polymerization catalyst. The approach that the approach currently indicated by U.S. Pat. No. 2,703,316 is shown in the below-mentioned example 1 of manufacture to which it referred as other examples of the manufacture approach of polylactic acid, for example is mentioned. That is, once dehydrating and using hydroxycarboxylic acid other than a lactic acid and/or a lactic acid as an annular dimer, it is the indirect polymerization method which carries out ring opening polymerization.

[0054] It is the compound which has association usually called amide association as aliphatic series carboxylic amide used by [aliphatic series carboxylic amide] this invention, and if it is the aliphatic series carboxylic amide whose melting point is 40-300 degrees C, it will not be restricted especially. As aliphatic series carboxylic amide in this invention approach, aliphatic series monocarboxylic acid amides, N-permutation aliphatic series monocarboxylic acid amides, aliphatic series screw carboxylic amide, N-permutation aliphatic-carboxylic-acid screw amides, and N-permutation ureas are mentioned.

[0055] As an example of aliphatic series carboxylic amide, a lauric-acid amide, a palmitic-acid amide, Oleic amide, octadecanamide, an erucic-acid amide, a behenic acid amide, A ricinoleic-acid amide, an aliphatic series monocarboxylic acid amides;N-oleyl palmitic-acid amide like hydroxy octadecanamide, N-oleyl oleic amide, N-oleyl octadecanamide, N-stearyl oleic amide, N-stearyl octadecanamide, N-permutation aliphatic series monocarboxylic acid amides like N-stearyl erucic-acid amide, methylol octadecanamide, and a methylol behenic acid amide; Methylenebis octadecanamide, An ethylene screw lauric-acid amide, an ethylene VISCA pudding acid amide, ethylene screw oleic amide, Ethylene screw octadecanamide, an ethylene screw erucic-acid amide, an ethylene screw behenic acid amide, An ethylene screw isostearic acid amide, ethylene screw hydroxy octadecanamide, Butylene screw octadecanamide, hexa methylenebis oleic amide, passing -- KISAMECHIREN screw octadecanamide -- passing -- a KISAMECHIREN screw behenic acid amide -- It passes. KISAMECHIREN screw hydroxy octadecanamide, m-xylylene screw octadecanamide, The aliphatic series screw carboxylic amide like m-xylylene screw-12-hydroxy octadecanamide; An N and N'-dioleoyl sebacic-acid amide, N and N'-dioleoyl adipic-acid amide, N, and N'-distearyl adipic-acid amide, An N and N'-distearyl sebacic-acid amide, N, and N'-distearyl isophthalic acid amide, An N-permutation aliphatic-carboxylic-acid screw amides;N-butyl-N'-stearyl urea like an N and N'-distearyl TEREPU evening RU acid amide, An N-propyl-N'-stearyl urea, an N-stearyl-N'-stearyl urea, N-permutation ureas like an N-phenyl-N'-stearyl urea, a xylylene screw stearyl urea, a toluylene screw stearyl

urea, a hexa methylenebis stearyl urea, a diphenylmethane screw stearyl urea, and a diphenylmethane screw lauryl urea are mentioned. These may be one kind or two kinds or more of mixture. In the case of the copolymer and polybutylene succinate in which aliphatic series polyester has a polylactic acid block and a polybutylene succinate block Aliphatic series monocarboxylic acid amides and N-permutation aliphatic series monocarboxylic acid amides Aliphatic series screw carboxylic amide is used suitably. Especially A palmitic-acid amide, Octadecanamide, an erucic-acid amide, a behenic acid amide, a ricinoleic-acid amide, Hydroxy octadecanamide, an N-oleyl palmitic-acid amide, N-stearyl erucic-acid amide, an ethylene VISCA pudding acid amide, ethylene screw oleic amide, an ethylene screw lauric-acid amide, m-xylylene screw octadecanamide, and m-xylylene screw-12-hydroxy octadecanamide are used suitably. Moreover, when aliphatic series polyester is polylactic acid, aliphatic series screw carboxylic amide is used suitably, and an ethylene VISCA pudding acid amide, ethylene screw oleic amide, an ethylene screw lauric-acid amide, m-xylylene screw octadecanamide, and m-xylylene screw-12-hydroxy octadecanamide are used especially suitably.

[0056] If the melting point is aliphatic series carboxylate which is 40 degrees C - 300 degrees C as aliphatic series carboxylate used as a transparence nucleating additive by [aliphatic series carboxylate] this invention, it will not be restricted especially. The aliphatic series carboxylate used by this invention includes the compound shown in the following general formula (1).

[0057]

[Formula 1] R-COOM (1)

(R is the saturation or partial saturation of the carbon atomic numbers 10-40, a straight chain, or the hydrocarbon group of branching, and M is a lithium, sodium, a potassium, calcium, magnesium, aluminum, beryllium, barium, copper, nickel, lead, a thallium, zinc, and silver.)

As an example of aliphatic series carboxylate, for example Lauric-acid sodium, A lauric-acid potassium, a lauric-acid hydrogen potassium, lauric-acid magnesium, Lauric-acid salts, such as lauric-acid calcium, lauric-acid zinc, and silver laurate; A myristic-acid lithium, Myristic-acid sodium, a myristic-acid hydrogen potassium, myristic-acid magnesium, Myristic-acid salts, such as myristic-acid cull SIMM, myristic-acid zinc, and myristic-acid silver; A palmitic-acid lithium, A palmitic-acid potassium, palmitic-acid magnesium, palmitic-acid calcium, Palmitic-acid zinc, palmitic-acid copper, palmitic-acid lead, a palmitic-acid thallium, Palmitate, such as palmitic-acid cobalt; Sodium oleate, An oleic acid potassium, magnesium oleate, oleic acid calcium, Zinc oleate, lead oleate, an oleic acid thallium, copper oleate, Oleate, such as oleic acid nickel; A sodium stearate, lithium stearate, Magnesium stearate, calcium stearate, barium stearate, Aluminum stearate, a stearin acid thallium, lead stearate, Stearates, such as stearin acid nickel and stearin acid beryllium; Isostearic acid sodium, An isostearic acid potassium, isostearic acid magnesium, isostearic acid calcium, Isostearic acid barium, isostearic acid aluminum, isostearic acid zinc, Isostearic acid salts, such as isostearic acid nickel; Behenic acid sodium, A behenic acid potassium, ** Henin acid magnesium, behenic acid calcium, Behenic acid salts, such as behenic acid barium, behenic acid aluminum, ** Henin acid zinc, and behenic acid nickel; Montanoic acid sodium, Montanoic acid salts, such as a montanoic acid potassium, montanoic acid magnesium, montanoic acid calcium, montanoic acid barium, montanoic acid aluminum, montanoic acid zinc, and montanoic acid nickel, etc. are mentioned. These may be one kind or two kinds or more of mixture. Especially in the case of the copolymer and polybutylene succinate in which aliphatic series polyester has a polylactic acid block and a polybutylene succinate block, the salts of stearin acid and the salts of a montanoic acid are used suitably, and a sodium stearate, a stearin acid potassium, zinc stearate, and montanoic acid calcium are used especially suitably.

[0058] [Fatty alcohol] As fatty alcohol used as a transparence nucleating additive by this invention, the melting point is the aliphatic series monoalcohol and aliphatic series polyhydric alcohol which are 40 degrees C - 300 degrees C, and it is the compound shown by the general formula (2).

[0059]

[Formula 2] X-R-OH (2)

(The carbon atomic number of R is the saturation or partial saturation of 6-40, a straight chain, branching, or an annular hydrocarbon group, and X is a hydrogen atom or a hydroxyl group)

As an example of fatty alcohol, aliphatic series monoalcohol, aliphatic series polyhydric alcohol, and cyclic alcohol are mentioned, for example. For example, aliphatic series polyhydric alcohol, such as aliphatic series monoalcohol; 1,6-hexanediol, such as pentadecyl alcohol, cetyl alcohol, heptadecyl alcohol, stearyl alcohol, nona decyl alcohol, EIKO sill alcohol, ceryl alcohol, and melissyl alcohol, 1, 7-heptane JIRU, 1, 8-octanediol, 1, 9-nonane diol, 1, and 10-Deccan diol; cyclic alcohol, such as a cyclopentane -1, 2-diol, a cyclohexane -1, 2-diol, a cyclohexane -1, and 4-diol, is mentioned. These may be one kind or two kinds or

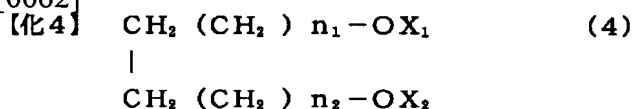
more of mixture. In the case of the copolymer and polybutylene succinate in which aliphatic series polyester has a polylactic acid block and a polybutylene succinate block, aliphatic series monoalcohol is used suitably and especially stearyl alcohol is used suitably.

[0060] The melting point is aliphatic series carboxylate which is 40 degrees C - 300 degrees C, and the aliphatic series monocarboxylic acid ester expressed with the following general formula (3), the ethylene glycol monoester expressed with a general formula (4) and ethylene glycol diester, the glycerol monoester expressed with a general formula (5), glycerol diester, and glycerol triester are included by the aliphatic series carboxylate used as a transparency nucleating additive by [aliphatic series carboxylate] this invention.

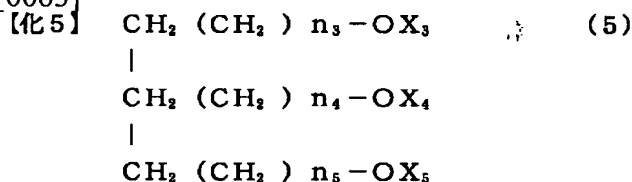
[0061]

[Formula 3] R1-COOR2 (3)

[0062]



[0063]



(The carbon atomic number of R1 and R2 is the saturation or partial saturation of 10-40, a straight chain, or the hydrocarbon group of branching.) X1, X2, X3, X4, and X5 It is the saturation of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 2-40, partial saturation, a straight chain, or the acyl group of branching, and n1, n2, n3, n4, and n5 may be the same, or they may differ from each other, and are the integer of 0-4. X1 X2 At least one is the saturation of the carbon atomic numbers 2-40, partial saturation, a straight chain, or the acyl group of branching, and at least one of X3, X4, and the X5 is the saturation of the carbon atomic numbers 1-40, partial saturation, a straight chain, or the acyl group of branching.

As an example of aliphatic series carboxylate For example, lauric-acid cetyl ester, lauric-acid phenacyl ester, Myristic-acid cetyl ester, myristic-acid phenacyl ester, palmitic-acid isopropylidene ester, Palmitic-acid dodecyl ester, palmitic-acid tetra-dodecyl ester, Palmitic-acid pentadecyl ester, palmitic-acid octadecyl ester, Cetyl-palmitate ester, palmitic-acid phenyl ester, palmitic-acid phenacyl ester, Aliphatic series monocarboxylic acid ester, such as stearin acid cetyl ester and ** Henin acid ethyl ester; A mono-lauric-acid glycol, The monoester of ethylene glycol, such as a mono-palmitic-acid glycol and a monostearin acid glycol; A JIRAURIN acid glycol, The diester of ethylene glycol, such as a dipalmitate glycol and a distearic acid glycol; Mono-lauric-acid glycerol ester, Mono-myristic-acid glycerol ester, mono-palmitic-acid glycerol ester, The monoester of glycerols, such as monostearin acid glycerol ester; JIRAURIN acid glycerol ester, JIMIRISUCHIN acid glycerol ester, dipalmitate glycerol ester, The diester of glycerols, such as distearic acid glycerol ester; Trilaurin acid glycerol ester, The triester of glycerols, such as trimyristin acid glycerol ester, tripalmitin acid glycerol ester, tristearin acid glycerol ester, a PAL MITOJI olein, PAL MITOJI stearin, and oleodistearin, is mentioned. These may be one kind or two kinds or more of mixture. In the case of the copolymer and polybutylene succinate in which aliphatic series polyester has a polylactic acid block and a polybutylene succinate block, the diester of ethylene glycol is suitable, and especially ethylene glycol distearate is used suitably.

[0064] the addition to [addition of transparency nucleating additive] aliphatic series carboxylic amide, aliphatic series carboxylate, fatty alcohol, and the aliphatic series polyester of aliphatic series carboxylate -- the aliphatic series polyester 100 weight section -- receiving -- 0.1 - 10 weight section -- it is -- desirable -- 0.1 - 7 weight section -- further -- desirable -- 0.3 - 5 weight section -- it is 0.5 - 3 weight section most preferably. If the effectiveness as a transparency nucleating additive may become inadequate if smaller than the 0.1 weight section, and it becomes large from 10 weight sections conversely, the effectiveness as further transparency nucleating additive may cause change of about [no longer being obtained], an appearance, or physical properties.

[0065] In the Plastic solid manufactured by the manufacture approach of [inorganic additive] this invention, unless the transparency of a Plastic solid is spoiled, in order to improve many physical properties, such as

improvement in a crystallization rate, heat-resistant improvement, improvement in machine physical properties, and improvement in blocking resistance, an inorganic additive can also be added. As an example of an inorganic additive, although talc, a kaolinite, SiO₂, clay, etc. are mentioned, it is necessary to choose conditions (an addition, grain size) suitably, for example so that the transparency of a Plastic solid may not be spoiled. In order to hold the transparency of a Plastic solid, choosing a small grain size generally more substantially than the wavelength of the light is recommended. When it aims at physical-properties amelioration of blocking resistance, more specifically, it is used suitably, without the SiO₂ grade whose particle size is 1-50nm spoiling transparency. When it aims at raising further the crystallization rate at the time of fabrication, such as crystallization within the metal mold at the time of shaping, and crystallization by generated heat treatment of a Plastic solid, in the manufacture approach of this invention, The crystalline inorganic substance which contains SiO₂ component 10% of the weight or more is desirable. Specifically Talc TM-30 (Fuji talc company make), kaolin JP-100 (the Tsuchiya kaolin company make), NN kaolin clay (the Tsuchiya kaolin company make), kaolinite ASP-170 (Fuji talc company make), Kaolin UW (en gel hard company make), Talc RF (Fuji talc company make), etc. are mentioned. In this case, particle size is small, and what is distributed good is used suitably, without condensing, when melting kneading is carried out with resin. The addition of an inorganic additive has the desirable amount of extremely disadvantage trap extent in the transparency of a Plastic solid, and 1 or less % of the weight is most preferably suitable for it 5 or less % of the weight still more preferably 10 or less % of the weight more preferably [30 or less % of the weight / preferably / 20 or less % of the weight] to the aliphatic series polyester 100 weight section.

[0066] In the Plastic solid manufactured by the manufacture approach of [plasticizer] this invention, in order to gather a crystallization rate, a plasticizer can also be used together. As long as the plasticizer used for such a purpose has the function which gathers a crystallization rate, there may not be especially a limit, may be aromatic compounds, such as a phthalic-acid system compound, or may be aliphatic compounds, such as epoxy compound and an ester system compound. As a desirable example of a plasticizer, aliphatic compounds, such as acetyl tributyl citrate, di-isodecyl adipate, dibutyl sebacate, and a triacetin, are mentioned, for example. Its amount of extent which does not check the transparency of aliphatic series polyester extremely is desirable, and 1 or less % of the weight is preferably suitable [20 or less % of the weight] for it 30 or less % of the weight, although the addition of a plasticizer changes with classes of additive 5 or less % of the weight still more preferably 10 or less % of the weight more preferably. Further, unless the transparency of a Plastic solid is spoiled, various elastomers (SBR, NBR, SBS mold block-copolymer thermoplastic elastomer of 3 yuan, etc.), an additive (a plasticizer, a pigment, a stabilizer, an antistatic agent, an ultraviolet ray absorbent, an antioxidant, a flame retarder, a release agent, lubricant, a color, antimicrobial agent), a filler, and pigments (a shock-proof core / shell mold particle, impact modifier, etc.) (metallic pigment, pearl pigment) can be suitably used for the Plastic solid manufactured by the manufacture approach of this invention according to the purpose or application.

[0067] [Fabrication method]

<Mixing, kneading, and kneading> Aliphatic series polyester and aliphatic series carboxylic amide which have the property which does not generate a crystal in this invention when the temperature is lowered the rate for 10-degree-C/from the melting point to glass transition temperature, A kind of transparence [at least] nucleating additive chosen from the compound group which has the melting point of 40-300 degrees C which consists of aliphatic series carboxylate, fatty alcohol, and aliphatic series carboxylate Mixing and kneading, and the method of carrying out kneading and manufacturing an aliphatic series polyester constituent The approach of making it knead, mixing each raw material by the shape of a solid-state, and also carrying out melting of the polymer using an extruder etc. by the kneading technique of well-known official business, for example, a Henschel mixer, a ribbon blender, etc., is employable.

[0068] <Shaping> Below, how to manufacture the Plastic solid which has simulataneously the transparency made into the purpose of this invention and crystallinity is explained. This invention is crystallizing the aliphatic series polyester resin constituent mentioned above after the time of shaping, or shaping, and is the approach of manufacturing the Plastic solid which has transparency and crystallinity simulataneously. As the shaping approach, although the usual approaches, such as injection molding, extrusion molding, blow molding, inflation molding, profile extrusion shaping, injection blow molding, vaccum pressure sky shaping, and spinning, are generally mentioned, in the resin constituent shown by this invention, it can be adapted for any shaping approach, and there is no limit in any way. In the case of the aliphatic series polyester (henceforth aliphatic series polyester (A)) which generates a crystal when the temperature is lowered the rate for 10-degree-C/from the melting point like polybutylene succinate, for example to glass transition temperature, in this invention, transparency, crystallinity, and the Plastic solid that has thermal

resistance further can be acquired by the usual shaping approach. In the case of the aliphatic series polyester (henceforth aliphatic series polyester (B)) which does not generate a crystal on the other hand when the temperature is lowered the rate for 10-degree-C/from the melting point like the copolymer which has polylactic acid, a polylactic acid block, and a polybutylene succinate block to glass transition temperature, it is necessary to crystallize a Plastic solid by a certain approach (for example, heat treatment) after the time of shaping, or shaping. As an example which crystallizes an aliphatic series polyester (B) constituent after the time of shaping, or shaping, it can be filled up with the melt of this constituent in metal mold at the time of shaping, and the approach (henceforth the crystallizing-in metal mold method) of crystallizing as it is within metal mold and the approach (henceforth the back crystallizing method) of heat-treating the Plastic solid of the amorphism nature of this constituent can be mentioned, for example. By this crystallizing-in metal mold method, and the back crystallizing method, the optimal temperature conditions at the time of crystallizing a Plastic solid differ.

[0069] ** In the case of the crystallizing-in temperature condition metal mold method of crystallization in the crystallizing-in metal mold method, the laying temperature conditions of metal mold have a desirable temperature requirement from the crystallization initiation temperature in the differential scan calorimetric analysis of this constituent to crystallization termination temperature, and are more desirable. [of the temperature near the top-most vertices of a crystallization peak] At temperature higher than crystallization initiation temperature, a crystallization rate becomes remarkably small, productivity and operability may worsen, or it stops crystallizing further, the target Plastic solid may not be acquired, and the target Plastic solid [a crystallization rate is remarkably small and] may not be acquired with temperature conversely lower than crystallization termination temperature. Although the holding time in metal mold changes also with these constituents by this approach, if a Plastic solid is beyond slack time amount, especially a limit will not have it in fully crystallizing within metal mold.

[0070] ** the case of temperature condition one side of crystallization in the after crystallizing method, and the back crystallizing method -- the laying temperature conditions of metal mold -- the temperature requirement from the glass transition temperature (Tg) of this constituent to the melting point (Tm) -- more - - desirable -- (Tm-20 degree C) from (Tg+5 degree C) -- the temperature requirement from being still more desirable (Tg+10 degree C) to (Tm-40 degree C) is good. When laying temperature is higher than Tm, it may dissolve, if transparency may be spoiled, or a configuration may be distorted and long duration heating is further carried out, even if it makes it crystallize for a short time. Conversely, at temperature lower than Tg, the crystalline Plastic solid which a crystallization rate is remarkably small and makes the purpose may not be acquired. Although it changes with constituents, the time amount which heat-treats a Plastic solid by this approach will not be especially restricted, if it is beyond the time amount to which a Plastic solid is sufficient for fully crystallizing.

[0071] <Mode of an approach which manufactures the Plastic solid which has transparency and crystallinity simulataneously> Below, the mode of the shaping approach of the Plastic solid which can give transparency and crystallinity at coincidence to a Plastic solid concerning this invention is explained.

** Injection molding (the crystallizing-in metal mold method)

The Plastic solid which has simulataneously the transparency made into the purpose by this invention and crystallinity can be fabricated by adding an ethylene screw lauric-acid amide to the polylactic acid obtained in the example 2 of manufacture mentioned later in injection molding (the crystallizing-in metal mold method), for example, being filled up with the melt of the pellet of a constituent in the metal mold held in the temperature requirement of crystallization initiation temperature (135 degrees C) to crystallization termination temperature (65 degrees C), and holding.

[0072] ** Injection molding (the back crystallizing method)

the amorphism fabricated and obtained with the die temperature of 20 degrees C in injection molding (the back crystallizing method) using the pellet shown in the above-mentioned **, for example -- the injection-molding object which has simulataneously the transparency which targets a **** Plastic solid by this invention by holding under the ambient atmosphere in the temperature requirement of Tm (163 degrees C) from Tg (59 degrees C), or making a suitable heat carrier contact, and crystallinity can be fabricated.

[0073] ** Extrusion molding (the back crystallizing method)

In extrusion molding (the back crystallizing method), the pellet shown in the above-mentioned **, for example The film and sheet of amorphism nature which were fabricated with the common T-die extruding press machine By making pass continuously in the oven (heating furnace) held within the limits of Tm (163 degrees C) from Tg (59 degrees C), and warm water and heat-treating, or heat-treating in batch The sheet and film which have simulataneously the transparency made into the purpose by this invention and

crystallinity can be fabricated.

[0074] ** Blow molding (the back crystallizing method)

In blow molding (the back crystallizing method), the pellet shown in the above-mentioned ** After acquiring the **** Plastic solid which is amorphism nature by fusing with a common blow molding machine and filling up metal mold, By putting in in the metal mold held within the limits of T_m (163 degrees C) from T_g (59 degrees C), and sending out and blowing pressure air, after heating the acquired preforming object in oven (heating furnace) The blow bottle which has simulataneously the transparency made into the purpose by this invention and crystallinity can be fabricated. Here, as pressure air, if the thing of temperature] below T_m (163 degrees C) is used more than from elevated-temperature [(25 degrees C), for example, a room temperature, the time amount which crystallization of a Plastic solid takes can be shortened.

[0075] ** A vacuum forming and vaccum pressure sky shaping (the crystallizing-in metal mold method) the amorphism fabricated by the same approach as the above-mentioned ** -- the Plastic solid which has simulataneously the transparency which targets a **** film by this invention a vacuum forming or by carrying out vaccum pressure sky shaping with a common vacuum forming machine within the metal mold held within the limits of crystallization initiation temperature (135 degrees C) to crystallization termination temperature (65 degrees C), and crystallinity can be fabricated. Here, as pressure air, if the thing of temperature] below T_m (163 degrees C) is used more than from elevated-temperature [(25 degrees C), for example, a room temperature, the time amount which crystallization of a Plastic solid takes can be shortened.

[0076] ** A vacuum forming and vaccum pressure sky shaping (vacuum forming of a crystalline film) The Plastic solid which has simulataneously the transparency which targets the crystalline film fabricated by the same approach as the above-mentioned ** by this invention by carrying out vaccum pressure sky shaping, and crystallinity can be fabricated. The aliphatic series polyester Plastic solid of this invention which fabricated by the above shaping approaches and was obtained has crystallinity and transparency simulataneously, and has high thermal resistance.

[0077] In this invention, when thickness piles up this Plastic solid and newspaper of 1mm, that an aliphatic series polyester Plastic solid has transparency means having the transparency of extent which can recognize a newspaper alphabetic character through this Plastic solid, and it means that IZU is 30% or less to that of this Plastic solid whose thickness is 1mm. In this invention, that an aliphatic series polyester Plastic solid is crystallinity means that the degree of crystallinity measured by the X-ray diffraction method is 10% or more. The aliphatic series polyester Plastic solid in which degree of crystallinity is 10% or more, thickness passes in 1mm and IZU has simulataneously 30% or less of crystallinity (thermal resistance) and transparency by the manufacture approach of this invention is acquired. By the manufacture approach of this invention, even if degree of crystallinity is 30% or more, the aliphatic series polyester Plastic solid with which Hayes has [thickness] simulataneously 15% or less of crystallinity (thermal resistance) and transparency further 30% or less in 1mm is acquired.

[0078] The aliphatic series polyester Plastic solid which has the transparency of this invention, crystallinity (thermal resistance), and resolvability includes well-known, the injection-molded product obtained by the method of fabricating public, a film, a bag, a tube, a sheet, a cup, a bottle, a tray, yarn, etc., and there is no limit in any way about the configuration, magnitude, thickness, a design, etc. The Plastic solid of this invention specifically The containers and trays of a food grade, such as a bag for food packing, tableware, and a fork, a spoon, Bottles of business, such as dairy products, and soft drinks, an alcoholic beverage, a wrap film, a cosmetics container, A garbage bag, bulk, tentorium, a tarpaulin, a tape (adhesion), the Ayr mat, The container and packing material for the container for bleaching agents, the bottle for liquid detergent, a medical device, or medical ingredients, the container for drugs, and a packing material -- hanging -- the container of yarn, a fishing net, and an agricultural supply, and a packing material and a capsule -- It can use for the container for fertilizer, a packing material and a capsule, the container for seeds and saplings, a packing material and a capsule, the film for plantation arts, the film for a product package, the film for over head projectors, a heat ray reflective film, the film for liquid crystal displays, etc. In addition, the film and sheet which are obtained by the approach of this invention can also be made into the layered product of multilayer structure by a lamination, lamination, etc. by sheets of other quality of the materials, such as paper and other polymers, and adhesives and thermal melting arrival. Especially, conventionally, when the heat lamination of the film of the amorphism nature of aliphatic series polyester excellent in transparency like the copolymer which has polylactic acid, a polylactic acid block, and a polybutylene succinate block was carried out to paper etc., there was a problem of having crystallized and

becoming opaque with the heat at the time of a lamination. Therefore, when it was the application as which transparency is required, the heat treatment conditions at the time of a heat lamination were limited, or the lamination approach of using adhesives was used preferably, and, in the case of the application of which transparency and thermal resistance are required, this resin constituent was not able to be used further. However, when those resin constituents containing the transparency nucleating additive of this invention are used, the heat lamination of the transparent amorphous film may be carried out to paper etc. as it is, and crystallization of the lamination to paper etc. and this constituent may be performed to coincidence. Moreover, the layered product which once carried out the heat lamination may be heat-treated further, and you may make it crystallize. Also under which conditions, the transparency can be maintained and the layered product which gave thermal resistance can be obtained further.

[0079]

[Example] The example of manufacture, an example, the example of a comparison, etc. are shown below, and this invention is explained in full detail. In addition, the publication of the synthetic example in the specification of this application, an example, the example of a comparison, a mode, etc. is explanation for supporting an understanding of the contents of this invention, and the publication is not the thing of the character used as the basis which interprets the technical range of this invention narrowly.

[0080] A. The manufacture approach of the aliphatic series polyester used in the example example of manufacture and the example of a comparison is shown below. In addition, it is weight criteria each that it is in a sentence with the section. Moreover, the mean molecular weight (weight average molecular weight Mw) of a polymer was measured on condition that the following with gel permeation chromatography by making polystyrene into a criterion.

** equipment : Shimazu LC-10AD** detector: -- Shimazu RID-6A** column: -- Hitachi Chemical GL-S350DT-5 and GL-S370DT-5 ** ** intermediation: -- chloroform ** ** whenever: -- 1%** injection rate: - - 20microl [0081] [Example 1 of manufacture] Nitrogen gas permuted, after enclosing the <manufacture of Polymer A (Poli L-lactide)> L-RATATAIDO 100 weight section and the first tin of octanoic acid 0.01 section, and the lauryl alcohol 0.03 section with the thick polymerization container made from cylindrical stainless steel equipped with the agitator and deaerating them under vacuum for 2 hours. It heated at 200 degrees C for 3 hours, agitating this mixture under nitrogen-gas-atmosphere mind. Maintaining temperature as it was, it deaerated gradually with the vacuum pump through the exhaust pipe and the glass receiver, and the inside of a reaction container was made reduced pressure to 3mmHg(s). 1 hour after degassing initiation, since the distillate of a monomer or low-molecular-weight volatile matter was lost, the nitrogen purge of the inside of a container was carried out, from the container lower part, the polymer was extracted in the shape of a strand, and was pelletized, and the homopolymer (polymer A) of L-lactide was obtained. Yield was 78% and weight average molecular weight Mw was 136,000.

[0082] [Example 2 of manufacture] After making the 100l. reactor which installed the <manufacture of Polymer B (Poli L-lactic acid)> Dien-Stark trap distill water, agitating 10kg of L-lactic acid by 150 degrees C / 50mmHg 90% for 3 hours, 6.2g was added in the end of tin, and by 150 degrees C / 30mmHg, it agitated for further 2 hours and oligomerized. 28.8g and diphenyl ether 21.1kg were added to this oligomer in the end of tin, the water separator separated the water and the solvent which distilled by performing 150 degrees C / 35mmHg azeotropy dehydration, and only the solvent was returned to the reactor. After letting the organic solvent returned to a reactor pass in the column filled up with 46kg molecular-sieve 3A, as it returned to the reactor 2 hours after, the reaction was performed by 150 degrees C / 35mmHg for 40 hours, and the solution of the polylactic acid of weight-average-molecular-weight 146,000 was obtained. After adding and diluting diphenyl ether 44kg which dehydrated in this solution, it cooled to 40 degrees C, and the depositing crystal was ****(ed), and it washed 3 times by 10kg n-hexane, and dried by 60 degrees C / 50mmHg. It ****(ed), after adding 0.5N-HCl12kg and ethanol 12kg and agitating this powder at 35 degrees C for 1 hour, and it dried by 60 degrees C / 50mmHg, and 6.1kg (85% of yield) of polylactic acid of white powder was obtained. The weight average molecular weight Mw of this polylactic acid (polymer B) was 145,000.

[0083] Diphenyl ether 293.0g and 2.02g of metal tin were added to [example 3 of manufacture] <manufacture of Copolymer C (polybutylene succinate / polylactic acid copolymer)> 1,4-butanediol 50.5g, and 66.5g of succinic acids, and distilling water out of a 7-hour system by 130 degrees C / 140mmHg, heating churning was carried out and it oligomerized. To this, it is Dean-Stark. trap was attached, tubing which performed azeotropy dehydration by 140 degrees C / 30mmHg for 8 hours, and was filled up with 40g molecular-sieve 3A after that was attached, it is made for the distilled solvent to return [be / it / under / molecular-sieve tubing / passing] to a reactor, and it agitated by 130 degrees C / 17mmHg for 49 hours.

After melting the reaction mass with 600ml chloroform and reprecipitating in addition to a 4l. acetone, sludging was carried out for 0.5 hours with the isopropyl alcohol (it omits Following IPA) solution (HCl concentration 0.7wt%) of HCl (3 times), and after washing in IPA, it dried at 60 degrees C under reduced pressure for 6 hours, and polybutylene succinate (it omits Following PSB) was obtained. The weight average molecular weight Mw of this polymer was 118,000. 120.0g [of polylactic acid obtained by the same approach as the example 2 of manufacture] (weight average molecular weight Mw is 20,000) and diphenyl ether 800g and 0.7g of metal tin were mixed to obtained polybutylene succinate 80.0g, and the dehydration condensation reaction was again performed to it by 130 degrees C / 17mmHg for 20 hours. After treatment was performed like the example 2 of manufacture after reaction termination, and copolymer 188g (94% of yield) of polybutylene succinate and polylactic acid was obtained. The weight average molecular weight Mw of the copolymer (copolymer C) of this polybutylene succinate and polylactic acid was 140,000.

[0084] [Example 4 of manufacture] As a result of using <manufacture of Copolymer D (polybutylene succinate / polylactic acid copolymer)> polybutylene succinate 40.0g (weight average molecular weight Mw is 118,000), and 160.0g (weight average molecular weight Mw is 50,000) of polylactic acid and also carrying out by the same approach as the example 3 of manufacture, the copolymer (copolymer D) of polybutylene succinate and polylactic acid was obtained. Yield was 96% and weight average molecular weight Mw was 136,000.

[0085] As a result of using [example 5 of manufacture] <manufacture of Copolymer E (polybutylene succinate / polylactic acid copolymer)> polybutylene succinate 20.0g (weight average molecular weight Mw is 118,000), and 180.0g (weight average molecular weight Mw is 100,000) of polylactic acid and also carrying out by the same approach as the example 3 of manufacture, the copolymer (copolymer E) of polybutylene succinate and polylactic acid was obtained. Yield was 94% and weight average molecular weight Mw was 142,000.

[0086] As a result of using a 6-hydroxy caproic acid and also reacting by the same approach as the example 2 of manufacture instead of the [example 6 of manufacture] <manufacture of Copolymer F (Pori caproic acid / polylactic acid copolymer)> lactic acid, the Pori caproic acid (weight average molecular weight Mw is 150,000) was obtained. Next, it carried out by the same approach as the example 4 of manufacture using obtained 20.0g of Pori caproic acids and 180.0g (weight average molecular weight Mw is 100,000) of polylactic acid, and the copolymer (copolymer F) of the Pori caproic acid and polylactic acid was obtained. Yield was 92% and weight average molecular weight Mw was 153,000.

[0087] Diphenyl ether 293.0g and 2.02g of metal tin were added to [example 7 of manufacture] <manufacture of Copolymer G (polybutylene succinate)> 1,4-butanediol 50.5g, and 66.5g of succinic acids, and distilling water out of a 7-hour system by 130 degrees C / 140mmHg, **** churning was carried out and it oligomerized. To this, it is Dean-Stark. trap was attached, azeotropy dehydration was performed by 140 degrees C / 30mmHg for 8 hours, after that, tubing filled up with 40g molecular-sieve 3A was attached, it is made for the distilled solvent to return [be / it / under / molecular-sieve tubing / passing] to a reactor, and it agitated by 130 degree-C/17mmg for 49 hours. After melting the reaction mass with 600ml chloroform and reprecipitating in addition to a 4l. acetone, sludging was carried out for 0.5 hours with the isopropyl alcohol (it omits Following IPA) solution (HCl concentration 0.7Wt%) of HCl (3 times), and after washing in IPA, it dried at 60 degrees C under reduced pressure for 6 hours, and the homopolymer (polymer G) of polybutylene succinate was obtained. Yield was 92% and weight average molecular weight Mw was 118,000.

[0088] B. The evaluation conditions of the physical properties of the Plastic solid manufactured using the aliphatic series polyester resin constituent obtained in the examples 1-7 of the evaluation approach [evaluation of physical properties] manufacture are as follows.

** Transparency (Hayes)

JIS K-6714 is followed and it is Tokyo Denshoku Haze. It measured using Meter.

** The test piece after shaping was measured with degree-of-crystallinity X-ray diffractometer (the Rigaku make, Rint1500 mold), and it asked for the ratio to the gross area of the crystal peak area of the obtained chart.

** Heat-resistant [BIKATTO softening temperature (ASTM-D1525)]

The test piece after shaping is measured on condition that load 1kgf.

** Once fusing a Plastic solid with crystallization initiation temperature and crystallization termination temperature differential scan calorimetric analysis equipment (the Shimadzu make, DSC-50), temperature crystallization initiation temperature and a crystallization peak are no longer accepted to be in the

temperature the crystallization peak when lowering the temperature under the conditions of 10 degrees C / min was accepted to be was made into crystallization termination temperature.

**** Glass transition temperature (Tg), the melting point (Tm)**

A glass transition point (Tg) and the top-most vertices of a fusion peak were made into the melting point (Tm) for the point which changes in the shape of [when carrying out the temperature up of the Plastic solid under the conditions of 10 degrees C / min with differential scan calorimetric analysis equipment (the Shimadzu make, DSC-50)] rubber.

[0089] C. In the example below an example and the example of a comparison, when setting it as within the limits which is beyond crystallization termination temperature below from the crystallization initiation temperature at the time of a temperature fall when the Plastic solid is heat-treated and it is crystallizing by the crystallization actuation in metal mold at the time of a temperature fall, and crystallizing by shaping postheat-treatment actuation at the time of a temperature up, it set up more than from glass transition temperature in the temperature requirement which is below the melting point.

[0090] It pelletized after mixing with the Henschel mixer on conditions with an extruder cylinder laying temperature of 170-210 degrees C with a rate which shows each fatty-acid amide in Table -1 at the polylactic acid or each copolymer obtained in the examples 1-6 of [example 1-1 to 1-9] manufacture. Melting of this pellet was carried out by 180 degrees C / 2min, it pressed by 180 more degrees C / 100 kgf/cm²/1min, and the film with a thickness of 150micro was obtained. It ***** (ed) under the conditions which show this film in Table -1, and the transparency (Hayes) and the degree of crystallinity of that sample were measured. A result is shown in Table -1 [Table 1 and Table 2].

[0091] Except for not adding the [example 1-1 to 1-6 of comparison] transparency nucleating additive (aliphatic series carboxylic amide), it pelletized like the example 1-1 to 1-9, and the film was obtained. It heat-treated under the conditions which show this film in Table -1 [Table 1 and Table 2], and the transparency (Hayes) and the degree of crystallinity of that sample were measured. A result is shown in Table -1 [Table 1 and Table 2].

[0092] To the polylactic acid or each copolymer obtained in the examples 1-6 of [example 2-1 to 2-6] manufacture, each aliphatic series carboxylate, fatty alcohol, or aliphatic series carboxylate was pelletized after mixing with the Henschel mixer with a rate shown in Table -2 [Table 3] on conditions with an extruder cylinder laying temperature of 170-210 degrees C. Melting of this ** let was carried out by 180 degrees C / 2min, it pressed by 180 more degrees C₃ / 100 kgf/cm²/1min, and the film with a thickness of 150micro was obtained. It ***** (ed) under the conditions which show this film in Table 2 [Table 3], and the transparency (Hayes) and the degree of crystallinity of that sample were measured. A result is shown in Table -2 [Table 3].

[0093] Except for not adding the [example 2-1 to 2-4 of comparison] transparency nucleating additive (aliphatic series carboxylate, fatty alcohol, aliphatic series carboxylate), like the example 2-1 to 2-6, ** let was formed and the film was obtained. It heat-treated under the conditions which show this film in Table -2 [Table 3], and the transparency (Hayes) and the degree of crystallinity of that sample were measured. A result is shown in Table -2 [Table 3].

[0094] After fully mixing 1 % of the weight of ethylene screw lauric-acid amides with a Henschel mixer as the polylactic acid 100 weight section obtained in the example 2 of [example 3-1 [injection molding]] manufacture, and a transparency nucleating additive, ** let was formed on conditions with an extruder cylinder laying temperature of 170-210 degrees C. This ** let was fused on conditions with Japan Steel Works JSW-75 injection molding machine and a cylinder laying temperature of 180-200 degrees C, metal mold with a laying temperature of 30 degrees C was filled up, and the cooldown delay acquired the transparent smooth monotonous Plastic solid of 1.0mm thickness as 30 seconds. This monotonous transparency (Hayes) was [BIKATTO softening temperature of crystallinity] 59 degrees C 0% 2%. Moreover, for this monotonous glass transition temperature (Tg), 59 degrees C and the crystallization initiation temperature at the time of a temperature fall were [65 degrees C and the melting point (Tm) of 135 degrees C and the crystallization termination temperature at the time of a temperature fall] 163 degrees C. This plate was heat-treated by 120 degrees C / 5min in the dryer. 42% of crystallinity and the BIKATTO softening temperature of the acquired monotonous transparency (Hayes) were 150 degrees C 7%. A result is shown in Table -3 [Table 4 - 7].

[0095] Except having changed the class and addition of a [example 3-2 to 3-27 [injection molding]] polymer, and a transparency nucleating additive, as shown in Table -3 [Table 4 - 7], it carried out like the example 3-1, and the monotonous transparency (Hayes) acquired, respectively, crystallinity, and BIKATTO softening temperature were measured. A result is shown in Table -3 [Table 4 - 7].

[0096] The ethylene screw lauric-acid amide of the [example 3-1 of comparison [injection molding]] transparency nucleating additive was removed, and also it carried out by the same approach as an example 1. The acquired monotonous Hayes value was [BIKATTO softening temperature of crystallinity] 59 degrees C 0% 2%. The transparency (Hayes) when heat-treating this plate by 120 degrees C / 5min in a dryer was [BIKATTO softening temperature of crystallinity] 150 degrees C 43% 83%. A result is shown in Table -3 [Table 4 - 7].

[0097] Except having changed the class of the [example 3-2 to 3-7 of comparison [injection molding]] polymer, and transparency nucleating additive, and the heat treatment conditions in the inside of an addition and a dryer, as shown in Table -3 [Table 4 - 7], it carried out like the example 3-1, and the monotonous transparency (Hayes) acquired, respectively, crystallinity, and BIKATTO softening temperature were measured. A result is shown in Table -3 [Table 4 - 7].

[0098] After fully mixing 1 % of the weight of ethylene screw lauric-acid amides with a Henschel mixer as the polylactic acid obtained in the example 2 of manufacture as a [example 4-1 [blow molding]] polymer, and a transparency nucleating additive, ** let was formed on conditions with an extruder cylinder laying temperature of 170-210 degrees C. This pellet was fused on conditions with an injection blow molding machine (the product made from the Nissei ASB machine, ASB-50), and a cylinder laying temperature of 180-200 degrees C, and restoration and a cooldown delay acquired the preforming object (closed-end parison) thick 2.0mm for 30 seconds to metal mold (A) with a laying temperature of 20 degrees C. Parison temperature was heated for the obtained parison at 120 degrees C in the heating furnace, and it put into the metal mold (B) which held temperature at 120 degrees C further, and under the conditions of pressure 4 kgf/cm² of pressure air, it was made the twice as many vertical scale factor as this and the twice as many horizontal scale factor as this, and the container of 500ml of ***** was obtained. The transparency (Hayes) of the obtained container (thickness of 0.5mm) was [BIKATTO softening temperature of crystallinity] 150 degrees C 45% 4% (it is 8% when it converts into Hayes of 1mm thickness).

[0099] It carried out by the same approach as an example 4 except having removed the [example 4-1 of comparison [blow molding]] transparency nucleating additive (ethylene screw lauric-acid amide). The transparency (Hayes) of the obtained container (thickness of 0.5mm) was [BIKATTO softening temperature of crystallinity] 150 degrees C 43% 75% (it is 80% when it converts into Hayes of 1mm thickness).

[0100] It carried out by the same approach as an example 4-1 except having made the [example 4-2 of comparison [blow molding]] parison temperature into 55 degrees C, and having made metal mold (B) temperature into 30 degrees C. The transparency (Hayes) of the obtained container (thickness of 0.5mm) was [BIKATTO softening temperature of crystallinity] 59 degrees C 0% 1.5% (it is 2% when it converts into the Hayes value of 1mm thickness).

[0101] After fully mixing 1 % of the weight of ethylene screw lauric-acid amides with a Henschel mixer as the polylactic acid engaged in the example 1 of manufacture as a [example 5-1 [extrusion sheet forming]] polymer, and a transparency nucleating additive, it pelletized on conditions with an extruder cylinder laying temperature of 170-210 degrees C. This pellet was fused on conditions with a 50mm phi extruder (made in [a frontier], die width of face of 400mm) cylinder laying temperature [of T dies] of 180-200 degrees C, and the sheet of transparent 0.5mm thickness was obtained at the die temperature of 185 degrees C. The transparency (Hayes) of this sheet (thickness of 0.5mm) was 1% (it is 2% when it converts into the Hayes value of 1mm thickness), and degree of crystallinity was 0%. Furthermore, it ***** (ed) by following hot air drying equipment (temperature of 100 degrees C, residence-time 2min), and passing this sheet. The transparency of the obtained sheet was 4% (it is 8% when it converts into Hayes of 1mm thickness), and degree of crystallinity was 40%.

[0102] The ethylene screw lauric-acid amide of the [example 5-1 of comparison [extrusion sheet forming]] transparency nucleating additive was removed, and also it carried out by the same approach as an example 5-1. The transparency (Hayes) of the obtained sheet was 73% (it is 84% when it converts into Hayes of 1mm thickness), and degree of crystallinity was 38%.

[0103] The sheet (the thickness of 0.5mm and the Hayes value are 1%, and degree of crystallinity is 0%) obtained in the [example 5-2 of comparison [extrusion sheet forming]] example 5-1 was heat-treated between 20min at the temperature of 55 degrees C in hot air drying equipment. The transparency (Hayes) of the obtained sheet (thickness of 0.5mm) was 1% (it is 2% when it converts into Hayes of 1mm thickness), and degree of crystallinity was 0%.

[0104] After fully mixing 1 % of the weight of octadecanamide with a Henschel mixer as a transparency nucleating additive using the polymer (copolymer of polybutylene succinate and polylactic acid) obtained by example of ** made from [example 6-1 [inflation molding]] 4, it pelletized on conditions with an

extruder cylinder laying temperature of 170-210 degrees C. This ** let was fused on conditions with an inflation-molding machine (made in [the Kawada factory], 45mmphi) cylinder laying temperature of 165-180 degrees C, and the tubular blown film of the flat width of 250mm and thickness [of 0.05mm], was obtained with the die temperature of 170 degrees C, and an expansion ratio (BUR) 2.5. The transparency (Hayes) of this film was 0.5% (it is 3% when it converts into Hayes of 1mm thickness), and degree of crystallinity was 0%. Moreover, for glass transition temperature (Tg), 52 degrees C and the crystallization initiation temperature at the time of a temperature fall were [45 degrees C and the melting point (Tm) of 125 degrees C and the crystallization termination temperature at the time of a temperature fall] 163 degrees C. Furthermore, the obtained film was ***** (ed) in warm water (temperature of 85 degrees C, residence-time 2min). The transparency (Hayes) of this film (thickness of 0.05mm) was 1.5% (it is 5% when it converts into Hayes of 1mm thickness), and degree of crystallinity was 36%.

[0105] Except having removed the [example 6-1 of comparison [inflation molding]] transparence nucleating additive (octadecanamide), it carried out by the example 6-1 and this approach. The transparency (Hayes) of the obtained sheet (thickness of 0.5mm) was 43% (it is 70% when it converts into Hayes of 1mm thickness), and degree of crystallinity was 36%.

[0106] After fully mixing 1 % of the weight of ethylene screw lauric-acid amides with a Henschel mixer as the polylactic acid obtained in the example 2 of manufacture as a [example 7-1 [variant extrusion molding]] polymer, and a transparence nucleating additive, ** let was formed on conditions with an extruder cylinder laying temperature of 170-210 degrees C. This pellet was fused on conditions with a variant die 40mmphi extruder (hollow with square made in [a frontier] and die configuration) cylinder laying temperature of 180-200 degrees C, and it extruded at the die temperature of 175 degrees C, and fabricated in the sizing box with vacuum devices (cooling temperature of 30 degrees C), and the dimension 40mmx30mm blow molding object was acquired the thickness of 0.5mm, and outside. The transparency (Hayes) of this hollow object was 1.5% (it is 2% when it converts into Hayes of 1mm thickness), and degree of crystallinity was 0%. Furthermore, hot air drying equipment (temperature of 100 degrees C, residence-time 2min) is followed, the hollow object was passed, it heat-treated, and the hollow object was acquired. The transparency (Hayes) of the acquired hollow object (thickness of 0.5mm) was 3.5% (it is 8% when it converts into Hayes of 1mm thickness), and degree of crystallinity was 43%.

[0107] The [example 7-1 of comparison [variant extrusion molding]] transparence nucleating additive ethylene screw lauric-acid amide was removed, and also it is the same Noriyuki Ho **** as an example 8. The transparency (Hayes) of the obtained sheet (thickness of 0.5mm) was 71% (it is 77% when it converts into Hayes of 1mm thickness), and degree of crystallinity was 42%.

[0108] A [example 8-1[vacuum and pressure forming -1; after often mixing 1 % of the weight of ethylene screw lauric-acid amides with a Henschel mixer as the polylactic acid obtained in the example 2 of manufacture as shaping]] polymer of the crystallized sheet, and a transparence nucleating additive, it pelletized on conditions with an extruder cylinder laying temperature of 170-210 degrees C. This ** let was fused on conditions with a 50mm phi extruder (made in [a frontier], die width of face of 400mm) cylinder laying temperature [of T dies] of 180-200 degrees C, and the sheet with a thickness of 0.25mm was obtained at the die temperature of 185 degrees C. The transparency (Hayes) of this sheet (thickness of 0.25mm) was 1.0% (it is 2% when it converts into Hayes of 1mm thickness), and degree of crystallinity was 0%. Furthermore, hot air drying equipment (temperature of 100 degrees C, residence-time 2min) is followed, this sheet was passed, and it heat-treated. The transparency (Hayes) of the obtained sheet (thickness of 0.25mm) was 3.0% (it is 8% when it converts into Hayes of 1mm thickness), and degree of crystallinity was 40%. Subsequently, use a vaccum pressure sky making machine equipped with the major axis of 146mm, 100mm of minor axes, and ellipse form metal mold with a depth of 30mm for this sheet, and it was made to soften in 120 degrees C, and holding-time 30 seconds whenever [stoving temperature], and by compressed-air pressure 4 kgf/cm², the above-mentioned ellipse form metal mold set as the die temperature of 60 degrees C was made to carry out vacuum adhesion (whenever [reduced pressure] 50mmHg) for 10 seconds, and the Plastic solid was acquired to it. The transparency (Hayes) of a Plastic solid was 3% (it is 8% when it converts into Hayes of 1mm thickness), and degree of crystallinity was 40%.

[0109] A [example 8-2[vacuum and pressure forming -2; a sheet with a thickness of 0.25mm obtained in the crystallization]] example 8-1 within the mold in the amorphous sheet (the Hayes value 1.0%) Degree of crystallinity uses a vaccum pressure sky making machine equipped with the major axis of 146mm, 100mm of minor axes, and ellipse form metal mold with a depth of 30mm using 0%. It was made to soften in 85 degrees C, and holding-time 40 seconds whenever [stoving temperature], and by compressed-air pressure 4 kgf/cm², the above-mentioned ellipse form metal mold which set the die temperature as 100 degrees C was

made to carry out vacuum adhesion (whenever [reduced pressure] 50mmHg) for 1 minute, and the Plastic solid was acquired to it. The transparency (Hayes) of a Plastic solid was 4% (it is 9% when it converts into Hayes of 1mm thickness), and degree of crystallinity was 43%.

[0110] It carried out by the same approach as an example 8-2 except having removed the [example 8-1 of comparison] transparency nucleating additive (ethylene screw lauric-acid amide). The transparency (Hayes) of the acquired Plastic solid was 73% (it is 82% when it converts into Hayes of 1mm thickness), and degree of crystallinity was 42%.

[0111] It carried out by the same approach as an example 8-2 except having made the [example 8-2 of comparison] die temperature into 55 degrees C. The transparency (Hayes) of the acquired Plastic solid (thickness of 0.25mm) was 1% (it is 2% when it converts into Hayes of 1mm thickness), and degree of crystallinity was 0%.

[0112]

[Table 1]

表-1

		実 施 例								
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9
ポリマーの種類		A	B	C	D	B	F	D	D	D
透 明 核 剤	種類	H	H	H	H	H	H	I	T	M
	量 (wt%)	1.0	1.0	0.3	0.1	0.5	1.0	0.5	0.5	0.5
熱成 処形 理物 前物 の性	結晶化度 (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ヘイズ (%/150μ)	1.0	1.1	0.9	1.3	1.0	1.1	1.3	1.3	1.3
熱条 処件 理 の	温度 (℃)	100	100	80	80	80	80	80	80	80
	時間 (min)	20	20	10	10	10	10	10	10	10
熱成 処形 理物 後物 の性	結晶化度 (%)	33.6	32.7	26.5	28.1	36.1	35.2	27.7	26.9	30.2
	ヘイズ (%/150μ)	6.5	4.5	3.2	3.1	3.5	3.5	3.3	4.1	3.7

[0113]

[Table 2]

表-1

		比較例					
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6
ポリマーの種類		A	B	C	D	E	F
透明核剤	種類	-	-	-	-	-	-
	量 (wt%)	-	-	-	-	-	-
熱成 処形 理物 前物 の性	結晶化度 (%)	0	0	0	0	0	0
	ヘイズ (%/150μ)	0.7	0.6	0.8	0.7	0.7	1.1
熱条 処件 理 の	温度 (℃)	100	100	80	80	80	80
	時間 (min)	20	20	10	10	10	10
熱成 処形 理物 後物 の性	結晶化度 (%)	45.2	43.3	29.5	27.0	33.2	31.8
	ヘイズ (%/150μ)	65.0	68.0	43.3	38.9	41.7	39.1

[0114]

[Table 3]

表-2

		実 施 例						比 較 例			
		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-1	2-2	2-3	2-4
ポリマーの種類		C	D	E	F	C	C	C	D	E	F
透 明 核 剤	種類	P	Q	R	P	O	N	-	-	-	-
	量 (wt%)	1.0	0.5	0.3	1.0	1.0	1.0	-	-	-	-
熱成 処形 理物 前物 の性	結晶化度 (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ヘイズ (%/150μ)	0.9	1.3	1.0	1.1	0.9	0.9	0.9	1.3	1.0	1.1
熱条 処件 理 の	温度 (℃)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	時間 (min)	30	30	30	30	30	30	10	10	10	10
熱成 処形 理物 後物 の性	結晶化度 (%)	35.1	28.7	31.2	37.2	36.2	27.8	29.5	27.0	33.2	31.8
	ヘイズ (%/150μ)	3.4	4.6	5.1	4.0	3.2	3.5	43.3	38.9	41.7	39.1

[0115]

[Table 4]

表-3

		実 施 例									
		3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	3-9	3-10
ポリマーの種類		B	B	A	A	B	C	D	D	E	D
透 明 核 剤	種類	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
	量 (wt%)	1.0	0.8	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
熱成 処形 理物 前物 の性	結晶化度 (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ヘイズ (%/1mm)	2.0	2.0	2.5	2.0	2.0	3.0	3.0	3.0	2.5	3.0
	ビカット 軟化点(℃)	59	59	59	59	59	43	50	50	57	50
熱条 処件 理 の	温度 (℃)	120	110	70	90	80	80	80	80	80	70
	時間 (min)	5	5	10	5	5	5	5	5	5	10
熱成 処形 理物 後物 の性	結晶化度 (%)	42	44	46	41	43	35	33	37	43	37
	ヘイズ (%/1mm)	7	9	15	11	11	6	5	6	8	5
	ビカット 軟化点(℃)	150	150	150	150	150	115	124	124	143	124

[0116]

[Table 5]

表-3 (続き)

		実 施 例									
		3-11	3-12	3-13	3-14	3-15	3-16	3-17	3-18	3-19	3-20
ポリマーの種類		D	D	D	C	C	C	E	E	D	D
透明 核 剤	種類	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
	量 (wt%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
熱成 処形 理物 前物 の性	結晶化度 (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ヘイズ (%/1mm)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.5	2.5	3.0	3.0
	ビカット 軟化点(℃)	50	50	50	43	43	43	57	57	50	50
熱条 処件 理 の	温度 (℃)	70	70	70	65	65	65	80	80	70	70
	時間 (min)	5	5	5	5	5	10	15	5	10	10
熱成 処形 理物 後物 の性	結晶化度 (%)	39	34	37	32	33	31	36	35	37	36
	ヘイズ (%/1mm)	6	6	7	5	6	5	6	6	5	7
	ビカット 軟化点(℃)	124	124	115	115	115	145	145	145	124	124

[0117]

[Table 6]

表-3 (続き)

		実 施 例									
		3-21	3-22	3-23	3-24	3-25	3-26	3-27	3-28	3-29	3-30
ポリマーの種類		D	D	D	D	G	G	G	G	G	G
透明核剤	種類	P	Q	R	S	H	I	G	A	N	P
	量 (wt%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
熱成 処形 理物 前物 の性	結晶化度 (%)	0	0	0	0	35	34	36	37	32	36
	ヘイズ (%/1mm)	3.0	3.0	3.0	3.0	27	25	23	26	29	24
	ビカット軟化点(℃)	50	50	50	50	110	110	110	110	110	110
熱条 処件 理 の	温度 (℃)	80	90	90	90	-	-	-	-	-	-
	時間 (min)	5	5	5	5	-	-	-	-	-	-
熱成 処形 理物 後物 の性	結晶化度 (%)	35	35	37	37	-	-	-	-	-	-
	ヘイズ (%/1mm)	9	8	9	8	-	-	-	-	-	-
	ビカット軟化点(℃)	124	124	124	124	-	-	-	-	-	-

[0118]

[Table 7]

表-3 (続き)

		実施例	比較例						
		3-31	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7
ポリマーの種類		G	B	B	A	C	D	E	G
透明核剤	種類	Q	-	A	-	-	-	-	-
	量 (wt%)	1.0	-	1.0	-	-	-	-	-
熱成 処形 理物 前物 の性	結晶化度 (%)	36	0	0	0	0	0	0	37
	ヘイズ (%/1mm)	28	2.0	2.0	2.0	3.0	3.0	2.0	89
	ピカット軟化点(℃)	110	59	59	59	43	50	57	110
熱条 処件 理 の	温度 (℃)	-	120	50	70	90	80	80	-
	時間 (min)	-	5	20	10	10	10	10	-
熱成 処形 理物 後物 の性	結晶化度 (%)	-	43	0	44	33	37	43	-
	ヘイズ (%/1mm)	-	83	2	81	70	75	77	-
	ピカット軟化点(℃)	-	150	59	150	115	124	143	-

Each notation in [view of table] Table -1 - -3 [Table 1 - 7] is as follows.

** A polymer polymer or a copolymer shows the polymer (A-F) obtained in the example 1-7 of manufacture.

** Transparency nucleating additive A The ethylene screw lauric-acid amide B ethylene screw oleic amide C Ethylene VISCA pudding acid-amide D m-xylylene screw octadecanamide E m-xylylene screw-12-hydroxy octadecanamide F Palmitic-acid amide G Octadecanamide, H Erucic-acid amide I The behenic acid amide J ricinoleic-acid amide K Hydroxy octadecanamide L N-oleyl palmitic-acid amide M N-stearyl erucic-acid amide N Ethylene glycol distearate O Stearyl alcohol P Stearin acid NaQ Stearin acid KR Stearin acid ZnS A montanoic acid CaT oleic amide [0119]

[Effect of the Invention] The Plastic solid which consists of aliphatic series polyester, such as polylactic acid which combines and has transparency and crystallinity (thermal resistance) by this invention, polylactic acid / polybutylene succinate copolymer, and polybutylene succinate, can be offered. This invention can give high transparency (when it converts into the Hayes value which carries out inverse relationship to transparency, the Hayes value of 1mm thickness is 30% or less), and high crystallinity (for example, 30% or more) at coincidence to the Plastic solid which consists of aliphatic series polyester.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-278991

(43) 公開日 平成9年(1997)10月28日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/00	K J Y		C 0 8 L 67/00	K J Y
C 0 8 J 5/00	C F D		C 0 8 J 5/00	C F D
5/18	C F D		5/18	C F D
9/04	C F D		9/04	C F D
C 0 8 K 5/20			C 0 8 K 5/20	

審査請求 未請求 請求項の数27 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願平8-341905

(22) 出願日 平成8年(1996)12月20日

(31) 優先権主張番号 特願平7-333533

(32) 優先日 平7(1995)12月21日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平8-25602

(32) 優先日 平8(1996)2月13日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 大淵 省二

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 川口 辰也

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 中田 智之

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脂肪族ポリエステル成形体の製造方法及びそれにより製造された成形体

(57) 【要約】

【課題】 脂肪族ポリエステル成形体に、透明性と結晶性を同時に発現せしめること。

【解決手段】 脂肪族ポリエステルと脂肪族カルボン酸アミド、脂肪族カルボン酸塩、脂肪族アルコール及び脂肪族カルボン酸エステルからなる40～300℃の融点を有する化合物群から選択された少なくとも一種の透明核剤を含有する脂肪族ポリエステル組成物を成形し、成形時又は成形後に結晶化することを特徴とする、透明性及び結晶性を併有する脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 融点からガラス転移温度まで10℃/分の速度で降温したときに結晶を生成しない性質を有する脂肪族ポリエステルと脂肪族カルボン酸アミド、脂肪族カルボン酸塩、脂肪族アルコール及び脂肪族カルボン酸エステルからなる40～300℃の融点を有する化合物群から選択された少なくとも一種の透明核剤を含有する脂肪族ポリエステル組成物を成形し、成形時又は成形後に熱処理することを特徴とする、透明性及び結晶性を併有する脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【請求項2】 融点からガラス転移温度まで10℃/分の速度で降温したときに結晶を生成する性質を有する脂肪族ポリエステルと脂肪族カルボン酸アミド、脂肪族カルボン酸塩、脂肪族アルコール及び脂肪族カルボン酸エステルからなる40～300℃の融点を有する化合物群から選択された少なくとも一種の透明核剤を含有する脂肪族ポリエステル組成物を成形することを特徴とする、透明性及び結晶性を併有する脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【請求項3】 脂肪族ポリエステル組成物における脂肪族ポリエステルと透明核剤の組成比が、脂肪族ポリエステル100重量部に対して、透明核剤0.1～10重量部である請求項1に記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【請求項4】 脂肪族ポリエステル組成物における脂肪族ポリエステルと透明核剤の組成比が、脂肪族ポリエステル100重量部に対して、透明核剤0.1～10重量部である請求項2に記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【請求項5】 脂肪族ポリエステルがポリ乳酸であり、透明核剤が脂肪族カルボン酸アミドである請求項3に記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【請求項6】 脂肪族カルボン酸アミドがエチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、m-キシリレンビスステアリン酸アミド及びm-キシリレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミドからなる群から選択された少なくとも一種である、請求項5に記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【請求項7】 脂肪族ポリエステルがポリ乳酸ブロックとポリブチレンサクシネートブロックを有する共重合体である請求項3に記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【請求項8】 透明核剤がパルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ペヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、N-オレイルパルミチン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、m-キシリレンビスステアリン酸アミド、m-キシリレ

ンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、モンタン酸カルシウム、エチレングリコールジステアレート及びステアリルアルコール、からなる群から選択された少なくとも一種である請求項7に記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【請求項9】 脂肪族ポリエステルがポリブチレンサクシネートである請求項4に記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【請求項10】 透明核剤がパルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ペヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、N-オレイルパルミチン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、m-キシリレンビスステアリン酸アミド、m-キシリレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、モンタン酸カルシウム、エチレングリコールジステアレート及びステアリルアルコール、からなる群から選択された少なくとも一種である請求項9に記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【請求項11】 熱処理方法が、脂肪族ポリエステル組成物を一旦溶解した後、該脂肪族ポリエステル組成物の結晶化開始温度から結晶化終了温度迄の温度範囲に保温された金型内に充填し結晶化させることを特徴とする、請求項1、3、5乃至8の何れかに記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【請求項12】 熱処理方法が、脂肪族ポリエステル組成物の溶解物を、金型内で冷却固化して非晶性成形体を得た後、その成形体を該組成物のガラス転移温度から融点迄の温度範囲で結晶化することを特徴とする、請求項1、3、5乃至8の何れかに記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【請求項13】 請求項1乃至12の何れかに記載した製造方法により得られた脂肪族ポリエステル成形体。

【請求項14】 1mm厚のヘイズ値が30%以下の透明性及び結晶化度が10%以上である結晶性を有する、請求項13の脂肪族ポリエステル成形体。

【請求項15】 脂肪族ポリエステルと脂肪族カルボン酸アミド、脂肪族アルコール及び脂肪族カルボン酸エステルからなる40～300℃の融点を有する化合物群から選択された少なくとも一種の透明核剤を含有する、透明性及び結晶性を併有する脂肪族ポリエステル成形体。

【請求項16】 脂肪族ポリエステルと透明核剤の組成比が、脂肪族ポリエステル100重量部に対して、透明核剤0.1～10重量部である請求項15に記載した脂肪族ポリエステル成形体。

【請求項17】 脂肪族ポリエステルがポリ乳酸である、請求項16に記載した脂肪族ポリエステル成形体。

【請求項18】 脂肪族ポリエステルがポリ乳酸ブロックとポリブチレンサクシネートブロックを有する共重合体及び／又はポリブチレンサクシネートである請求項16に記載した脂肪族ポリエステル成形体。

【請求項19】 透明核剤が脂肪族カルボン酸アミドである請求項17に記載した成形体。

【請求項20】 脂肪族カルボン酸アミドが、エチレンビスカブリン酸アミド、エチンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、m-キシリレンビスステアリン酸アミド、m-キシリレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミドからなる群から選択された少なくとも一種の化合物である請求項19に記載した成形体。

【請求項21】 透明核剤が、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ペヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、N-オレイルパルミチン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、エチレビスカブリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、m-キシリレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、モンタン酸カルシウム、エチレングリコールジステアレート及びステアリルアルコールからなる群から選択された少なくとも一種の化合物である請求項18に記載した成形体。

【請求項22】 透明性が、1mm厚のヘイズ値が30%以下であり、かつ、結晶化度が10%以上である請求項15乃至21の何れかに記載した成形体。

【請求項23】 パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ペヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、N-オレイルパルミチン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、エチレビスカブリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、m-キシリレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、モンタン酸カルシウム、エチレングリコールジステアレート及びステアリルアルコールからなる群から選択された少なくとも一種の化合物を、脂肪族ポリエステル用透明核剤として使用する方法。

【請求項24】 エチレンビスカブリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、m-キシリレンビスステアリン酸アミド及びm-キシリレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミドからなる群から選択された少なくとも一種の化合物を、融点からガラス転移温度まで10℃/分の速度で降温したときに結晶を生成しない性質を有する脂肪族ポリエステル用透明核剤として使用する方法。

【請求項25】 エチレンビスカブリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、m-キシリレンビスステアリン酸アミド及びm-

キシリレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミドからなる群から選択された少なくとも一種の化合物を、ポリ乳酸用透明核剤として使用する方法。

【請求項26】 パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ペヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、N-オレイルパルミチン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、エチレビスカブリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、m-キシリレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、モンタン酸カルシウム、エチレングリコールジステアレート及びステアリルアルコールからなる群から選択された少なくとも一種の化合物を、融点からガラス転移温度まで10℃/分の速度で降温したときに結晶を生成する性質を有する脂肪族ポリエステル用透明核剤として使用する方法。

【請求項27】 パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ペヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、N-オレイルパルミチン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、エチレビスカブリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、m-キシリレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、モンタン酸カルシウム、エチレングリコールジステアレート及びステアリルアルコールからなる群から選択された少なくとも一種の化合物を、ポリ乳酸ブロックとポリブチレンサクシネートブロックを有する共重合体及び／又はポリブチレンサクシネート用透明核剤として使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、脂肪族ポリエステルと脂肪族カルボン酸アミド、脂肪族カルボン酸塩、脂肪族アルコール及び脂肪族カルボン酸エステルからなる40～300℃の融点を有する化合物群から選択された少なくとも一種である透明核剤を含有し、透明性と結晶性を併有する成形体を製造する方法、並びに、それにより製造された成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】最近、汎用プラスチックは使用後廃棄する際、ゴミの量を増すうえに、自然環境下で殆ど分解されないために、埋設処理しても、半永久的に地中に残留し、また投棄されたプラスチック類により、景観が損なわれ海洋生物の生活環境が破壊されるなどの問題が起きている。これに対し、熱可塑性で分解性を有するポリマーとして、ポリ乳酸のようなポリヒドロキシカルボン酸や、ポリブチレンサクシネートのような脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸から誘導される脂肪族

ポリエステル等が開発されてきた。これらのポリマーは、動物の体内で数カ月から1年以内に100%分解し、また、土壌や海水中に置かれた場合、湿った環境下では数週間で分解を始め、約1年から数年で消滅し、さらに分解生成物は、人体に無害な乳酸と二酸化炭素と水になるという特性を有していることから、医療用材料や汎用樹脂の代替物として注目をあびつつある。

【0003】一方、近年、エレクトロニクス、メカトロニクス、オプトエレクトロニクス、レーザー（光通信、CD、CD-ROM、CD-R、LD、DVD、光磁気記録等も含む。）、液晶、光学、オフィスオートメーション（OA）、ファクトリーオートメーション等の分野における技術開発の飛躍的進展に伴い、透明なプラスチックフィルムの需要が増し、その用途も飛躍的に拡大しつつある。その用途の具体例としては、例えば、オーバーヘッドプロジェクター用フィルム、製版用フィルム、トレーシングフィルム、食品ラッピングフィルム、農業用フィルム等の用途が挙げられる。高機能な用途の具体例としては、例えば、透明導電性フィルム（例えば、コンピューター入力用画面タッチパネル等）、熱線反射フィルム、液晶ディスプレイ用フィルム、液晶ディスプレイ用偏光フィルム、PCB（プリント回路基盤）等が挙げられる。

【0004】従来これらの用途に、ガラス、アクリル（ポリメチルメタクリレート、PMMA）、ポリカーボネート（PC）等の可撓性（フレキシビリティ）の低い硬質なフィルムが使用されてきたが、最近では、これらの用途においても、可撓性、成形容易性、耐熱性に優れた透明フィルムでの代替が必要とされる傾向にある。このような代替需要の一部には、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムで応じることが可能である。しかしながら、例えば、分解性が要求されるような用途には、PETでは問題となる場合がある。このような背景から、透明フィルムの技術分野においては、透明性／耐熱性（結晶性）／分解性を併有する透明フィルムの果たす意義は大きいことが予想される。

【0005】ところで、分解性、熱可塑性ポリマーであるポリ乳酸や乳酸と他の脂肪族ヒドロキシカルボン酸及び／又は脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸のコポリマー等の脂肪族ポリエステル成形体（例えば、3次元形状を有するボトル等の成形品、2次元形状を有する未延伸のフィルムやシート、1次元形状を有する未延伸のフィラメントや糸）は、通常、成形直後は、非晶性であり、光を散乱する原因となる光の波長と同程度以上の大きさの結晶が殆ど存在しないので透明である。しかしながら、この透明な成形体は、通常、非晶性であるがゆえに、耐熱性に劣る。例えば、非晶性ポリ乳酸容器は、透明性に優れているが耐熱性が低く、熱湯又は電子レンジを使用することができず、用途が限定されていた。このため、耐熱性を向上させるために、成

形加工時に結晶化温度付近に保持した金型内に充填するか、又は成形後に非晶性の成形品を熱処理（アニール）する等の熱処理して、結晶化度をあげると、通常、光を散乱する原因となる光の波長と同程度以上の大きさの結晶（例えば、球晶）が急速に成長して、結晶を可視光の波長以上の大きさまで成長せしめ、成形体は不透明となってしまう。

【0006】このように、従来の技術によったのでは、ポリ乳酸や乳酸と他の脂肪族ヒドロキシカルボン酸及び／又は脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸のコポリマー等の脂肪族ポリエステルの成形体に、透明性と結晶性を同時に付与することは、あたかも二律背反のごとく、困難であった。また、脂肪族ポリエステルにおいて、例えば、ポリブチレンサクシネート等の結晶性の脂肪族ポリエステルは、通常、成形直後は結晶性であり、耐熱性に優れているが、光を散乱する原因となる光の波長と同程度以上の大きさの結晶が存在するので不透明である。このような結晶性の不透明な脂肪族ポリエステルの成形体に透明性を付与する技術は今まで知られていない。すなわち、従来の技術によったのでは、脂肪族ポリエステルの成形体に、透明性と結晶性を同時に付与することは困難であり、さらには脂肪族ポリエステルの成形体に、透明性と結晶性（耐熱性）を併有するものはないのが実情であった。

【0007】一方、汎用樹脂に関する技術分野においては、透明核剤（透明化結晶核剤）を添加することにより、球晶の成長を制御し、成形体に透明性を同時に付与する技術が知られている。透明核剤は、結晶について、「大きさ」における過大な成長を抑制する作用、「数」における増大作用、「結晶化速度」における促進作用等があるとされている。その具体例としては、例えば、ポリプロピレン樹脂にソルビトール誘導体を添加してポリプロピレン樹脂成形体に透明性を付与する技術や、ポリエチレンテレフタレートの結晶化速度を促進するため、テレフタル酸とレゾルシンを主な構成単位とする芳香族ポリエステル微粉末を添加する方法等を挙げることができる。しかしながら、脂肪族ポリエステルに関する技術分野においては、透明核剤により、結晶について、「大きさ」において過大な成長を抑制し、「数」において増大させ、「結晶化速度」において促進させ、ひいては、成形体に透明性と結晶性を同時に付与する技術は知られていない。

【0008】〔透明核剤の作用メカニズム〕結晶性樹脂成形体における透明核剤による透明性発現のメカニズムは必ずしも明かではない。また、本発明は、特定のメカニズムや仮説に拘束されるものではない。透明核剤を添加して、結晶性樹脂成形体の透明化を図る場合には、通常、結晶成長の条件（例えば、結晶化温度、結晶化時間等）を、適切に設定する必要がある。結晶性樹脂成形体における透明核剤による透明性発現のメカニズムは、例

えば、以下のようなモデルにより説明することも可能である。

【0009】① 透明核剤を添加しない結晶性樹脂成形体のモデル

透明核剤を添加せずに、樹脂成形体を結晶化した場合には、透明核剤を添加した場合と比較して、結晶成長の足がかりとなる結晶核が少ないので、相対的に少数の球晶が生成し、結果として、ひとつひとつの球晶の大きさは相対的に圧倒的に大きなものになってしまう。すなわち、単位体積当たりについて、透明核剤を添加した場合と比較すると、同じ結晶化度であっても、大きな結晶が相対的に少数生成し、結果として、可視光の波長と同程度以上の大きさの結晶が生成するため、可視光を散乱して直進させないため、透明核剤を添加しない結晶性樹脂成形体は、不透明になってしまう。

【0010】② 透明核剤を添加した結晶性樹脂成形体のモデル

透明核剤を添加して、樹脂成形体を結晶化した場合には、透明核剤が結晶成長の足がかりとなる結晶核となるので、透明核剤を添加しない場合と比較して、相対的に圧倒的な多数の結晶が生成し、結果として、ひとつひとつの結晶の大きさは、相対的に圧倒的に小さなものとすることができる。すなわち、単位体積当たりについて、透明核剤を添加しない場合と比較すると、同じ結晶化度であっても、小さな結晶が相対的に圧倒的な多数生成し、結果として、可視光の波長よりもかなり小さな大きさの結晶が生成するため、可視光を散乱せずに直進させるため、透明核剤を添加した結晶性樹脂成形体を、透明とすることができる。

【0011】〔脂肪族ポリエステルの添加剤〕脂肪族ポリエステルに添加剤を添加する技術分野においては、例えば、以下のような技術が知られている。

【0012】特開平6-299054号には、ポリ乳酸又は乳酸とヒドロキシカルボン酸とのコポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマー組成物からなるペレット100重量部に、高級脂肪酸のビスアミド（例；エチレンビスステアリン酸アミド）及び高級脂肪酸の金属塩（例；ステアリン酸カルシウム）0.001～0.05重量部を添加することにより、軟化したペレットに、耐ブロッキング性又は滑り性を付与する技術が開示されている。ここで、0.001～0.05重量部という数値限定は、最適な耐ブロッキング性又は滑り性を発現させるという点で、臨界的意義がある。すなわち、0.05重量部を超えると、ペレット同士のスリップを生じ、成形性が著しく低下する。この発明と本発明は、以下の2点で対照をなす。

(1) この発明は、ペレットに添加剤（滑剤又は耐ブロッキング剤）を添加しペレットの表面に付着させ、その効果は成形時のペレットが固体状態から熔融する時に発揮されるのに対して、本発明は、重合体成分に添加剤（透

明核剤）を均一に熔融混合し、その効果は熔融状態から固化結晶化する時、あるいは固化した後に結晶化する時に発揮されるものである。

(2) この発明は、ペレットに添加剤（滑剤又は耐ブロッキング剤）を相対的に少量（0.05重量部以下）添加するのに対して、本発明は、重合体成分に添加剤（透明核剤）を相対的に多量（通常1%）添加する。

(3) この発明は、非晶性の成形体を得る方法であるのに対し、本発明は、結晶性の成形体を得る方法である。

【0013】特開平8-27363号には、ポリ乳酸又は乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマー組成物100重量部に、脂肪酸、脂肪酸アミド又は脂肪酸と脂肪酸アミドの混合物を0.051～1.0重量部とを熔融混練し、射出成形することを特徴とする生分解性乳酸系ポリマーの成形方法が開示されている。ポリ乳酸又は乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマー組成物は、必ずしも離型性がよくなく、場合により、離型剤を必要とする。特に、一度の成形で多数個の成形体を製造するような射出成形において、生産性を低下させないためには、特に離型性が問題となる。しかしながら、一般的な離型剤は、成形体の透明性及び強度を低下させてしまうという問題があった。この発明は、ポリ乳酸又は乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマー組成物に、脂肪酸及び／又は脂肪酸アミドを所定量配合し、熔融混練の後、射出成形することにより、成形体に、非晶状態における透明性及び強度を維持しつつ、優れた離型性を付与することにより、このような問題を解決する技術である。この発明と本発明とは、以下の2点で対照をなす。

(1) この発明は、成形後において、結晶化しないことが必須構成要素であるのに対して、本発明は、非晶性のポリ乳酸の場合、成形時又は成形後において、所定の条件で結晶化することが必須構成要素である。

(2) この発明は、特に、一度の成形で多数個の成形体を製造するような射出成形に有効であるのに対して、本発明は、射出成形のみならず、他の成形法においても有効である。

【0014】欧州特許公開公報683207号には、L-乳酸比率が75%以上であるL-乳酸系ポリマー80～95重量%と、多価アルコールエステル及びヒドロキシ多価カルボン酸エステルからなる群より選ばれた可塑剤5～20重量%の混合物100重量部と、SiO₂を90%以上含有し、平均粒径7～50nmの耐ブロッキング剤0.1～5重量部と滑剤0.1～2重量部からなるL-乳酸系ポリマー組成物を、40～65℃で加熱処理することにより結晶化し、その後成形して、成形体を製造する技術が開示されている。L-乳酸比率が75%以上であるL-乳酸ポリマーは、ガラス転移点が高い（例：ポリ乳酸は、約58℃）ので、ペレットとして、

ホッパーから成形工程に供給しようとする、ホッパー下部等で、熱と圧力により、軟化したペレットの表面同士が相互に融着し、クラスター状に固まりとなってしまうという問題があった。このような熱融着したペレットをそのまま成形工程に供給すると、成形体の品質（成形加工の容易さ、透明性、強度、柔軟性、外観、平滑性等）の低下を招来するという問題があった。この発明は、L-乳酸比率が75%以上であるL-乳酸ポリマーに、特定の化合物を少量添加混合してペレット化することにより、ペレットに耐ブロッキング性及び滑り性を付与し、さらには、このペレットを熱処理して結晶化することにより耐熱性を付与し、表面融着しにくいペレットとすることにより、このような問題を解決する技術である。この発明と本発明は、以下の点で対照をなす。

(1) この発明は、ペレットに添加剤（滑剤又は耐ブロッキング剤）を添加しペレットの表面に付着させ、さらには熱処理し、その効果は成形時のペレットが固体状態から熔融する時に発揮されるのに対して、本発明は、重合体成分に添加剤（透明核剤）を均一に熔融混合し、その効果は熔融状態から固化結晶化する時、あるいは固化した後結晶化する時に発揮されるものである。

(2) この発明は、成形前において、熱処理することが必須構成要素であるのに対して、本発明は、非晶性のL-乳酸ポリマーの場合、成形時又は成形後において、所定の条件で結晶化することが必須構成要素である。

(3) この発明は、耐ブロッキング性を付与するために耐ブロッキング剤（例： SiO_2 ）が必須構成要素であるのに対して、本発明では、耐ブロッキング剤が必須構成要素ではない。

【0015】上述の如く、従来の技術によったのでは、ポリ乳酸や乳酸と他の脂肪族ヒドロキシカルボン酸及び／又は脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸のコポリマー等の脂肪族ポリエステル成形体に、透明性と結晶性を同時に付与することは、あたかも二律背反のごとく、困難であった。

【0016】本発明者らは、脂肪族ポリエステルの成形体に、透明性と結晶性を同時に発現せしめることは、極めて有意義な解決課題であると想到した。本発明者らによるこのような問題の所在の把握は、従来、当業者によつては、まったく認識されてこなかった。本発明者らは、このような観点から、実際にポリ乳酸や乳酸と他の脂肪族ヒドロキシカルボン酸及び／又は脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸のコポリマー等の脂肪族ポリエステルに、透明核剤として、ポリプロピレン樹脂用の透明核剤であるソルビトール誘導体や、リン系の核剤、タルク、超微粒子径（1～数十nm）シリカ、乳酸カルシウムあるいは安息香酸ナトリウム等を使用して射出成形を試みたが、これらのみでは、これら脂肪族ポリエステルに、透明性と結晶性を同時に付与せしめることはできなかった。このように、ポリ乳酸や乳酸と他の脂

肪族ヒドロキシカルボン酸及び／又は脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸のコポリマー等の脂肪族ポリエステルに関しては、一般的な射出成形、ブロー成形、圧縮成形等の成形技術において、成形時又は成形の前後において、公知公用の透明核剤を用いても、透明性と結晶性（耐熱性）を同時発現することは困難であった。

【0017】

【課題を解決しようとする課題】本発明は、透明性と結晶性（耐熱性）とを同時に有する、ポリ乳酸をはじめとする脂肪族ポリエステルの成形体を得ることを課題とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、ある特定の化合物を脂肪族ポリエステルに添加し、成形時又は成形後に、成形体を結晶化させることにより、透明性と結晶性（耐熱性）を併有する成形体を得られることを見いだし、本発明を完成するに至った。本発明は、以下の〔1〕～〔27〕に記載した事項により特定される。

【0019】〔1〕 融点からガラス転移温度まで10℃/分の速度で降温したときに結晶を生成しない性質を有する脂肪族ポリエステルと脂肪族カルボン酸アミド、脂肪族カルボン酸塩、脂肪族アルコール及び脂肪族カルボン酸エステルからなる40～300℃の融点を有する化合物群から選択された少なくとも一種の透明核剤を含有する脂肪族ポリエステル組成物を成形し、成形時又は成形後に熱処理することを特徴とする、透明性及び結晶性を併有する脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【0020】〔2〕 融点からガラス転移温度まで10℃/分の速度で降温したときに結晶を生成する性質を有する脂肪族ポリエステルと脂肪族カルボン酸アミド、脂肪族カルボン酸塩、脂肪族アルコール及び脂肪族カルボン酸エステルからなる40～300℃の融点を有する化合物群から選択された少なくとも一種の透明核剤を含有する脂肪族ポリエステル組成物を成形することを特徴とする、透明性及び結晶性を併有する脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【0021】〔3〕 脂肪族ポリエステル組成物における脂肪族ポリエステルと透明核剤の組成比が、脂肪族ポリエステル100重量部に対して、透明核剤0.1～10重量部である〔1〕に記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【0022】〔4〕 脂肪族ポリエステル組成物における脂肪族ポリエステルと透明核剤の組成比が、脂肪族ポリエステル100重量部に対して、透明核剤0.1～10重量部である〔2〕に記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【0023】〔5〕 脂肪族ポリエステルがポリ乳酸であり、透明核剤が脂肪族カルボン酸アミドである〔3〕

に記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【0024】[6] 脂肪族カルボン酸アミドがエチレンビスカブリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、*m*-キシリレンビスステアリン酸アミド及び*m*-キシリレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミドからなる群から選択された少なくとも一種である、[5]に記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【0025】[7] 脂肪族ポリエステルがポリ乳酸ブロックとポリブチレンサクシネートブロックを有する共重合体である[3]に記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【0026】[8] 透明核剤がパルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ペヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、*N*-オレイルパルミチン酸アミド、*N*-ステアリルエルカ酸アミド、エチレンビスカブリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、*m*-キシリレンビスステアリン酸アミド、*m*-キシリレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、モンタン酸カルシウム、エチレングリコールジステアレート及びステアリルアルコール、からなる群から選択された少なくとも一種である[7]に記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【0027】[9] 脂肪族ポリエステルがポリブチレンサクシネートである[4]に記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【0028】[10] 透明核剤がパルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ペヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、*N*-オレイルパルミチン酸アミド、*N*-ステアリルエルカ酸アミド、エチレンビスカブリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、*m*-キシリレンビスステアリン酸アミド、*m*-キシリレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、モンタン酸カルシウム、エチレングリコールジステアレート及びステアリルアルコール、からなる群から選択された少なくとも一種である[9]に記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【0029】[11] 熱処理方法が、脂肪族ポリエステル組成物を一旦熔融した後、該脂肪族ポリエステル組成物の結晶化開始温度から結晶化終了温度迄の温度範囲に保温された金型内に充填し結晶化させることを特徴とする、[1]、[3]、[5]乃至[8]の何れかに記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【0030】[12] 熱処理方法が、脂肪族ポリエステル組成物の熔融物を、金型内で冷却固化して非晶性成形体を得た後、その成形体を該組成物のガラス転移温度

から融点迄の温度範囲で結晶化することを特徴とする、[1]、[3]、[5]乃至[8]の何れかに記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【0031】[13] [1]乃至[12]の何れかに記載した製造方法により得られた脂肪族ポリエステル成形体。

【0032】[14] 1mm厚のヘイズ値が30%以下の透明性と結晶化度が10%以上である結晶性を有する、[13]の脂肪族ポリエステル成形体。

【0033】[15] 脂肪族ポリエステルと脂肪族カルボン酸アミド、脂肪族アルコール及び脂肪族カルボン酸エステルからなる40~300℃の融点を有する化合物群から選択された少なくとも一種の透明核剤を含有する、透明性と結晶性を併有する脂肪族ポリエステル成形体。

【0034】[16] 脂肪族ポリエステルと透明核剤の組成比が、脂肪族ポリエステル100重量部に対して、透明核剤0.1~10重量部である[15]に記載した脂肪族ポリエステル成形体。

【0035】[17] 脂肪族ポリエステルがポリ乳酸である、[16]に記載した脂肪族ポリエステル成形体。

【0036】[18] 脂肪族ポリエステルがポリ乳酸ブロックとポリブチレンサクシネートブロックを有する共重合体及び/又はポリブチレンサクシネートである[16]に記載した脂肪族ポリエステル成形体。

【0037】[19] 透明核剤が脂肪族カルボン酸アミドである[17]に記載した成形体。

【0038】[20] 脂肪族カルボン酸アミドが、エチレンビスカブリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、*m*-キシリレンビスステアリン酸アミド、*m*-キシリレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミドからなる群から選択された少なくとも一種の化合物である[19]に記載した成形体。

【0039】[21] 透明核剤が、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ペヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、*N*-オレイルパルミチン酸アミド、*N*-ステアリルエルカ酸アミド、エチレンビスカブリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、*m*-キシリレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、モンタン酸カルシウム、エチレングリコールジステアレート及びステアリルアルコールからなる群から選択された少なくとも一種の化合物である[18]に記載した成形体。

【0040】[22] 透明性が、1mm厚のヘイズ値が30%以下であり、かつ、結晶化度が10%以上である[15]乃至[21]の何れかに記載した成形体。

【0041】[23] パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、N-オレイルパルミチン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、エチレビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、m-キシリレンビス-1,2-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、モンタン酸カルシウム、エチレングリコールジステアレート及びステアリルアルコールからなる群から選択された少なくとも一種の化合物を、脂肪族ポリエステル用透明核剤として使用する方法。

【0042】[24] エチレビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、m-キシリレンビスステアリン酸アミド及びm-キシリレンビス-1,2-ヒドロキシステアリン酸アミドからなる群から選択された少なくとも一種の化合物を、融点からガラス転移温度まで10℃/分の速度で降温したときに結晶を生成しない性質を有する脂肪族ポリエステル用透明核剤として使用する方法。

【0043】[25] エチレビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、m-キシリレンビスステアリン酸アミド及びm-キシリレンビス-1,2-ヒドロキシステアリン酸アミドからなる群から選択された少なくとも一種の化合物を、ポリ乳酸用透明核剤として使用する方法。

【0044】[26] パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、N-オレイルパルミチン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、エチレビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、m-キシリレンビス-1,2-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、モンタン酸カルシウム、エチレングリコールジステアレート及びステアリルアルコールからなる群から選択された少なくとも一種の化合物を、融点からガラス転移温度まで10℃/分の速度で降温したときに結晶を生成する性質を有する脂肪族ポリエステル用透明核剤として使用する方法。

【0045】[27] パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、N-オレイルパルミチン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、エチレビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、m-キシリレンビス-1,2-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、モンタン酸カルシウム、エチレングリコールジステアレート及びステアリルアルコールから

なる群から選択された少なくとも一種の化合物を、ポリ乳酸ブロックとポリブチレンサクシネートブロックを有する共重合体及び／又はポリブチレンサクシネート用透明核剤として使用する方法。

【0046】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

〔脂肪族ポリエステル〕本発明において、脂肪族ポリエステルは、脂肪族ヒドロキシカルボン酸のホモポリマー（例えば、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリカプロン酸等）及びコポリマー（例えば、乳酸とグリコール酸のコポリマー、乳酸とカプロン酸のコポリマー等）、脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸のホモポリマー（例えば、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンアジペート等）及びコポリマー（例えば、ブタンジオールとコハク酸及びアジピン酸のコポリマー、エチレングリコール及びブタンジオールとコハク酸のコポリマー等）、脂肪族ヒドロキシカルボン酸と脂肪族多価アルコール及び脂肪族多価カルボン酸からなるコポリマー（例えば、ポリ乳酸とポリブチレンサクシネートのブロックコポリマー）、及びそれらの混合物を包含する。又、混合物の場合、相溶化剤を含有してもよい。脂肪族ポリエステルがコポリマーの場合、コポリマーの配列の様式は、ランダム共重合体、交替共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等のいずれの様式でもよい。さらに、これらは少なくとも一部が、キシリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート等のような多価イソシアネートやセルロース、アセチルセルロースやエチルセルロース等のような多糖類等の架橋剤で架橋されたものでもよく、少なくとも一部が、線状、環状、分岐状、星形、三次元網目構造、等のいずれの構造をとってもよく、何ら制限はない。

【0047】本発明の脂肪族ポリエステルにおいて、ポリ乳酸、特にポリ-L-乳酸、ポリカプロン酸、特にポリ-ε-カプロン酸、ポリ乳酸とポリ-6-ヒドロキシカプロン酸のブロックコポリマー、特にポリ-L-乳酸とポリ-6-ヒドロキシカプロン酸のブロックコポリマー、ポリブチレンサクシネート、ポリ乳酸とポリブチレンサクシネートのブロックコポリマー、特にポリ-L-乳酸とポリブチレンサクシネートのブロックコポリマーが好ましい。ない。

【0048】〔脂肪族ヒドロキシカルボン酸〕本発明において脂肪族ポリエステルを構成する脂肪族ヒドロキシカルボン酸の具体例としては、例えば、グリコール酸、乳酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸等が挙げられる。これらは一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。また脂肪族ヒドロキシカルボン酸が不斉炭素を有する場合、L体、D体、及びその混合物、すなわち、ラセミ体であってもよい。

【0049】〔脂肪族多価カルボン酸及びその無水物〕本発明において脂肪族ポリエステルを構成する脂肪族多価カルボン酸の具体例としては、例えば、シュウ酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸等及びその無水物等が挙げられる。これらは一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。

【0050】〔脂肪族多価アルコール〕本発明において脂肪族ポリエステルを構成する脂肪族多価アルコールの具体例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、テトラメチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。これらは一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。

【0051】〔多糖類〕多糖類の具体例としては、例えば、セルロース、硝酸セルロース、酢酸セルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、セルロイド、ビスコースレーヨン、再生セルロース、セロハン、キュブラ、銅アンモニアレーヨン、キュプロファン、ベンベルグ、ヘミセルロース、デンプン、アミロペクチン、デキストリン、デキストラン、グリコーゲン、ペクチン、キチン、キトサン、アラビアガム、グァーガム、ローカストビーンガム、アカシアガム、等、及びこれらの誘導体が挙げられるが、特にアセチルセルロース、エチルセルロースが好的に用いられる。これらは、一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。

【0052】〔脂肪族ポリエステルの分子量〕本発明において使用する脂肪族ポリエステルの分子量は、目的とする用途、例えば包装材及び容器などの成形体にした場合に、実質的に十分な機械物性を示すものであれば、その分子量は、特に制限されない。脂肪族ポリエステルの分子量としては、一般的には、重量平均分子量として、1~500万が好ましく、3~300万がより好ましく、5~200万がより好ましく、7~100万がさらに好ましく、9~50万が最も好ましい。一般的には、重量平均分子量が1万より小さい場合、機械物性が充分でなかったり、逆に分子量が500万より大きい場合、取扱いが困難となったり不経済となったりする場合がある。本発明において使用する脂肪族ポリエステルの重量平均分子量及び分子量分布は、その製造方法において、溶媒の種類、触媒の種類及び量、反応温度、反応時間、共沸により留出した溶媒の処理方法、反応系の溶媒の脱水の程度等の反応条件を適宜選択することにより所望のものに制御することができる。

【0053】〔脂肪族ポリエステルの製造方法〕本発明

のポリエステルの製造方法は、特に制限されない。例えば、ポリ乳酸及び構造単位に乳酸を有する脂肪族ポリエステルの製造方法の具体例としては、特開平6-65360号に開示されている方法を参考した、後述の製造例2に示すような方法が挙げられる。すなわち、乳酸及び／又は乳酸以外のヒドロキシカルボン酸を、あるいは脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を、有機溶媒及び触媒の存在下、そのまま脱水縮合する直接脱水縮合法である。構造単位に乳酸を有する脂肪族ポリエステルの製造方法の他の参考例としては、例えば、特開平7-173266号に開示されている方法を参考した、後述の製造例3~6に示すような方法が挙げられる。すなわち、少なくとも2種類の脂肪族ポリエステルのホモポリマーを重合触媒の存在下、共重合並びにエステル交換反応させる方法である。ポリ乳酸の製造方法の他の具体例としては、例えば、米国特許第2, 703, 316号に開示されている方法を参考にした、後述の製造例1に示すような方法が挙げられる。すなわち、乳酸及び／又は乳酸以外のヒドロキシカルボン酸を、一旦、脱水し環状二量体とした後に、開環重合する間接重合法である。

【0054】〔脂肪族カルボン酸アミド〕本発明で用いられる脂肪族カルボン酸アミドとしては、通常アミド結合と呼ばれる結合を有する化合物であり、融点が40~300℃の脂肪族カルボン酸アミドであれば、特に制限されない。本発明方法における脂肪族カルボン酸アミドとしては、脂肪族モノカルボン酸アミド類、N-置換脂肪族モノカルボン酸アミド類、脂肪族ビスカルボン酸アミド類、N-置換脂肪族カルボン酸ビスアミド類、N-置換尿素類が挙げられる。

【0055】脂肪族カルボン酸アミドの具体例としては、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ペヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミドのような脂肪族モノカルボン酸アミド類；N-オレイルパルミチン酸アミド、N-オレイルオレイン酸アミド、N-オレイルステアリン酸アミド、N-ステアリルオレイン酸アミド、N-ステアリルステアリン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、メチロールステアリン酸アミド、メチロールペヘニン酸アミドのようなN-置換脂肪族モノカルボン酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスペヘニン酸アミド、エチレンビスイソステアリン酸アミド、エチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、ブチレンビスステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスペヘニン酸アミド、ヘキサメチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、m-キシリレンビスステアリン

酸アミド、*m*-キシリレンビス-1,2-ヒドロキシステアリン酸アミドのような脂肪族ビスカルボン酸アミド類；*N*、*N'*-ジオレイルセバシン酸アミド、*N*、*N'*-ジオレイルアジピン酸アミド、*N*、*N*-ジステアリルアジピン酸アミド、*N*、*N'*-ジステアリルセバシン酸アミド、*N*、*N'*-ジステアリルイソフタル酸アミド、*N*、*N'*-ジステアリルテレフタル酸アミドのような*N*-置換脂肪族カルボン酸ビスアミド類；*N*-ブチル-*N'*-ステアリル尿素、*N*-プロピル-*N'*-ステアリル尿素、*N*-ステアリル-*N'*-ステアリル尿素、*N*-フェニル-*N'*-ステアリル尿素、キシリレンビスステアリル尿素、トリレンビスステアリル尿素、ヘキサメチレンビスステアリル尿素、ジフェニルメタンビスステアリル尿素、ジフェニルメタンビスラウリル尿素のような*N*-置換尿素類が挙げられる。これらは一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。脂肪族ポリエステルがポリ乳酸ブロックとポリブチレンサクシネートブロックを有する共重合体やポリブチレンサクシネートの場合は、脂肪族モノカルボン酸アミド類、*N*-置換脂肪族モノカルボン酸アミド類、脂肪族ビスカルボン酸アミド類が好適に用いられ、特に、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、*N*-オレイルパルミチン酸アミド、*N*-ステアリルエルカ酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、*m*-キシリレンビスステアリン酸アミド、*m*-キシリレンビス-1,2-ヒドロキシステアリン酸アミドが好適に用いられる。又、脂肪族ポリエステルがポリ乳酸の場合は、脂肪族ビスカルボン酸アミド類が好適に用いられ、特に、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、*m*-キシリレンビスステアリン酸アミド、*m*-キシリレンビス-1,2-ヒドロキシステアリン酸アミドが好適に用いられる。

【0056】〔脂肪族カルボン酸塩〕本発明で透明核剤として用いる脂肪族カルボン酸塩としては、融点が40℃～300℃の脂肪族カルボン酸塩であれば、特に制限されない。本発明で使用する脂肪族カルボン酸塩は下記一般式(1)に示される化合物を包含する。

【0057】

【化1】 $R-COOM \quad (1)$

(*R*は、炭素原子数10～40の、飽和若しくは不飽和又は直鎖若しくは分岐の炭化水素基であり、*M*は、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、ベリリウム、バリウム、銅、ニッケル、鉛、タリウム、亜鉛及び銀である。)

脂肪族カルボン酸塩の具体例としては、例えば、ラウリン酸ナトリウム、ラウリン酸カリウム、ラウリン酸水素カリウム、ラウリン酸マグネシウム、ラウリン酸カルシ

ウム、ラウリン酸亜鉛、ラウリン酸銀等のラウリン酸塩；ミリスチン酸リチウム、ミリスチン酸ナトリウム、ミリスチン酸水素カリウム、ミリスチン酸マグネシウム、ミリスチン酸カルシウム、ミリスチン酸亜鉛、ミリスチン酸銀等のミリスチン酸塩；パルミチン酸リチウム、パルミチン酸カリウム、パルミチン酸マグネシウム、パルミチン酸カルシウム、パルミチン酸亜鉛、パルミチン酸銅、パルミチン酸鉛、パルミチン酸タリウム、パルミチン酸コバルト等のパルミチン酸塩；オレイン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、オレイン酸マグネシウム、オレイン酸カルシウム、オレイン酸亜鉛、オレイン酸鉛、オレイン酸タリウム、オレイン酸銅、オレイン酸ニッケル等のオレイン酸塩；ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸タリウム、ステアリン酸鉛、ステアリン酸ニッケル、ステアリン酸ベリリウム等のステアリン酸塩；イソステアリン酸ナトリウム、イソステアリン酸カリウム、イソステアリン酸マグネシウム、イソステアリン酸カルシウム、イソステアリン酸バリウム、イソステアリン酸アルミニウム、イソステアリン酸亜鉛、イソステアリン酸ニッケル等のイソステアリン酸塩；ベヘニン酸ナトリウム、ベヘニン酸カリウム、ベヘニン酸マグネシウム、ベヘニン酸カルシウム、ベヘニン酸バリウム、ベヘニン酸アルミニウム、ベヘニン酸亜鉛、ベヘニン酸ニッケル等のベヘニン酸塩；モンタン酸ナトリウム、モンタン酸カリウム、モンタン酸マグネシウム、モンタン酸カルシウム、モンタン酸バリウム、モンタン酸アルミニウム、モンタン酸亜鉛、モンタン酸ニッケル等のモンタン酸塩等が挙げられる。これらは一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。脂肪族ポリエステルがポリ乳酸ブロックとポリブチレンサクシネートブロックを有する共重合体やポリブチレンサクシネートの場合は、特に、ステアリン酸の塩類やモンタン酸の塩類が好適に用いられ、特に、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、モンタン酸カルシウムが好適に用いられる。

【0058】〔脂肪族アルコール〕

本発明で透明核剤として用いる脂肪族アルコールとしては、融点が40℃～300℃の脂肪族モノアルコール及び脂肪族多価アルコールであり、一般式(2)で示される化合物である。

【0059】

【化2】 $X-R-OH \quad (2)$

(*R*は、炭素原子数が6～40の、飽和若しくは不飽和又は直鎖若しくは分岐若しくは環状の炭化水素基であり、*X*は、水素原子又は水酸基)

脂肪族アルコールの具体例としては、例えば、脂肪族モノアルコール類、脂肪族多価アルコール類、環状アルコール類が挙げられる。例えば、ペンタデシルアルコー

ル、セチルアルコール、ヘプタデシルアルコール、ステアシルアルコール、ノナデシルアルコール、エイコシルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール等の脂肪族モノアルコール類；1，6ヘキサンジオール、1，7ヘプタンジール、1，8オクタンジール、1，9ノナンジール、1，10デカンジール等の脂肪族多価アルコール類；シクロペンタン-1，2-ジオール、シクロヘキサン-1，2-ジオール、シクロヘキサン-1，4-ジオール等の環状アルコール類等が挙げられる。これらは一種類又は二種類以上の混合物であつてもよい。脂肪族ポリエステルがポリ乳酸ブロックとポリブチレンサクシネートブロックを有する共重合体やポリブチレンサクシネートの場合は、脂肪族モノアル

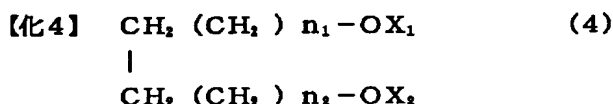
コール類が好適に用いられ、特にステアシルアルコールが好適に用いられる。

【0060】〔脂肪族カルボン酸エステル〕本発明で透明核剤として用いられる脂肪族カルボン酸エステルには、融点が40℃～300℃の脂肪族カルボン酸エステルであり、下記一般式(3)で表される脂肪族モノカルボン酸エステル、一般式(4)で表されるエチレングリコールモノエステル及びエチレングリコールジエステル、一般式(5)で表されるグリセリンモノエステル、グリセリンジエステル及びグリセリントリエステルが含まれる。

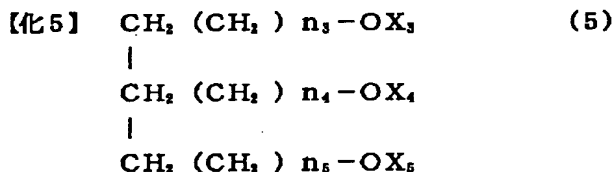
【0061】



【0062】



【0063】



(R¹、R²は、炭素原子数が10～40の、飽和若しくは不飽和又は直鎖若しくは分岐の炭化水素基であり、X₁、X₂、X₃、X₄、X₅は水素原子又は炭素原子数2～40の飽和若しくは不飽和、又は直鎖若しくは分岐のアシル基であり、n₁、n₂、n₃、n₄、n₅は、同じであっても異なつてもよく、0～4の整数である。X₁、X₂の少なくとも一つは、炭素原子数2～40の飽和若しくは不飽和、又は直鎖若しくは分岐のアシル基であり、X₃、X₄、X₅の少なくとも一つは、炭素原子数1～40の飽和若しくは不飽和、又は直鎖若しくは分岐のアシル基である)

脂肪族カルボン酸エステルの具体例としては、例えば、ラウリン酸セチルエステル、ラウリン酸フェナシルエステル、ミリスチン酸セチルエステル、ミリスチン酸フェナシルエステル、パルミチン酸イソプロピリデンエステル、パルミチン酸ドデシルエステル、パルミチン酸テトラドデシルエステル、パルミチン酸ペンタデシルエステル、パルミチン酸オクタデシルエステル、パルミチン酸セチルエステル、パルミチン酸フェニルエステル、パルミチン酸フェナシルエステル、ステアリン酸セチルエステル、ペヘニン酸エチルエステル等の脂肪族モノカルボン酸エステル類；モノラウリン酸グリコール、モノパルミチン酸グリコール、モノステアリン酸グリコール等のエチレングリコールのモノエステル類；ジラウリン酸グリコール、ジパルミチン酸グリコール、ジステアリン酸

グリコール等のエチレングリコールのジエステル類；モノラウリン酸グリセリンエステル、モノミリスチン酸グリセリンエステル、モノパルミチン酸グリセリンエステル、モノステアリン酸グリセリンエステル等のグリセリンのモノエステル類；ジラウリン酸グリセリンエステル、ジミリスチン酸グリセリンエステル、ジパルミチン酸グリセリンエステル、ジステアリン酸グリセリンエステル等のグリセリンのジエステル類；トリラウリン酸グリセリンエステル、トリミリスチン酸グリセリンエステル、トリパルミチン酸グリセリンエステル、トリステアリン酸グリセリンエステル、パルミトジオレイン、パルミトジステアリン、オレオジステアリン等のグリセリンのトリエステル類等が挙げられる。これらは一種類又は二種類以上の混合物であつてもよい。脂肪族ポリエステルがポリ乳酸ブロックとポリブチレンサクシネートブロックを有する共重合体やポリブチレンサクシネートの場合は、エチレングリコールのジエステル類が好適であり、特にエチレングリコールジステアレートが好適に用いられる。

【0064】〔透明核剤の添加量〕脂肪族カルボン酸アミド、脂肪族カルボン酸塩、脂肪族アルコール、脂肪族カルボン酸エステルの脂肪族ポリエステルへの添加量は、脂肪族ポリエステル100重量部に対して、0.1～10重量部であり、好ましくは、0.1～7重量部、さらに好ましくは0.3～5重量部、最も好ましくは

0.5~3重量部である。0.1重量部より小さいと、透明核剤としての効果が不十分となる場合があり、逆に10重量部より大きくなると、さらなる透明核剤としての効果は得られなくなるばかりか、外観や物性の変化を来す場合がある。

【0065】〔無機添加剤〕本発明の製造方法により製造する成形体には、成形体の透明性を損なわない限り、結晶化速度の向上、耐熱性の向上、機械物性の向上、耐ブロッキング性の向上等の諸物性を改善するために無機添加剤を添加することもできる。無機添加剤の具体例としては、例えば、タルク、カオリン、 SiO_2 、クレー等が挙げられるが、成形体の透明性を損なわないように適宜、条件（添加量、粒子サイズ）を選択する必要がある。成形体の透明性を保持する為には、一般的に可視光の波長よりも実質的に小さな粒子サイズを選択することが推奨される。より具体的には、耐ブロッキング性の物性改良を目的とした場合、例えば、粒径が1~50nmの SiO_2 等が透明性を損なうことなく好適に用いられる。本発明の製造方法において、成形時の金型内での結晶化や生成した成形体の熱処理による結晶化などの成形加工時の結晶化速度をさらに向上させることを目的とした場合、 SiO_2 成分を10重量%以上含む結晶性の無機物が好ましく、具体的には、タルクTM-30（富士タルク社製）、カオリンJP-100（土屋カオリン社製）、NNカオリンクレー（土屋カオリン社製）、カオリンナイトASP-170（富士タルク社製）、カオリンUW（エンゲルハード社製）、タルクRF（富士タルク社製）等が挙げられる。この場合、粒径が小さく、樹脂と熔融混練した場合に凝集することなく良好に分散するものが好適に用いられる。無機添加剤の添加量は、成形体の透明性を極端に損なわな程度の量が好ましく、脂肪族ポリエステル100重量部に対して、30重量%以下、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下、最も好ましくは1重量%以下が好適である。

【0066】〔可塑剤〕本発明の製造方法により製造する成形体には、結晶化速度を上げる為、可塑剤を併用することもできる。このような目的に使用される可塑剤は、結晶化速度を上げる機能を有するものであれば特に制限はなく、例えば、フタル酸系化合物等の芳香族化合物であっても、エポキシ系化合物、エステル系化合物等の脂肪族化合物であってもよい。可塑剤の好ましい具体例としては、例えば、アセチルクエン酸トリブチル、ジイソデシルアジペート、ジブチルセバケート、トリアセチン等の脂肪族化合物が挙げられる。可塑剤の添加量は、添加剤の種類によって異なるが、脂肪族ポリエステルの透明性を極端に阻害しない程度の量が好ましく、30重量%以下、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下、最も好ましくは1重量%以下が好適である。本発明の製

造方法により製造する成形体には、さらに、成形体の透明性を損なわない限り、各種エラストマー（SBR、NBR、SBS型3元ブロック共重合体熱可塑性エラストマー等）や添加剤（可塑剤、顔料、安定剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、難燃剤、離型剤、滑剤、染料、抗菌剤）、フィラー（耐衝撃性コア/シェル型粒子、インパクトモディファイアー等）、顔料（メタリック顔料、パール顔料）を目的や用途に応じて適宜使用することができる。

【0067】〔成形加工法〕

〈混合・混練・捏和〉本発明において、融点からガラス転移温度まで10℃/分の速度で降温したときに結晶を生成しない性質を有する脂肪族ポリエステルと脂肪族カルボン酸アミド、脂肪族カルボン酸塩、脂肪族アルコール及び脂肪族カルボン酸エステルからなる40~300℃の融点を有する化合物群から選択された少なくとも一種の透明核剤を、混合・混練・捏和して脂肪族ポリエステル組成物を製造する方法は、公知公用の混練技術、例えば、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー等で各原料を固体状態で混合させたり、又、さらに押出機等を用いてポリマーを熔融させながら混練させる方法を採用することができる。

【0068】〈成形〉以下に、本発明の目的とする透明性と結晶性を併有する成形体を製造する方法について説明する。本発明は、前述した脂肪族ポリエステル樹脂組成物を成形時、又は成形後に結晶化させる事で、透明性と結晶性を併有する成形体を製造する方法である。成形方法としては、一般に射出成形、押出成形、ブロー成形、インフレーション成形、異形押出成形、射出ブロー成形、真空圧空成形、紡糸等の通常の方法が挙げられるが、本発明で示す樹脂組成物においては、いずれの成形方法にも適応でき、何ら制限はない。本発明では、例えばポリブチレンサクシネートの様な融点からガラス転移温度まで10℃/分の速度で降温した時に結晶を生成する脂肪族ポリエステル（以下脂肪族ポリエステル（A）という）の場合は、通常の成形方法により透明性と結晶性、さらには耐熱性を有する成形体を得ることができる。一方、ポリ乳酸やポリ乳酸ブロックとポリブチレンサクシネートブロックを有する共重合体の様な融点からガラス転移温度まで10℃/分の速度で降温した時に結晶を生成しない脂肪族ポリエステル（以下脂肪族ポリエステル（B）という）の場合は、成形時、又は成形後において、成形体を何らかの方法（例えば、熱処理）で結晶化させる必要がある。脂肪族ポリエステル（B）組成物を成形時、又は成形後に結晶化させる具体例としては、例えば、成形時に該組成物の熔融物を金型内に充填し、金型内でそのまま結晶化させる方法（以下、金型内結晶化法という）、及び該組成物の非晶性の成形体を熱処理する方法（以下、後結晶化法という）を挙げることができる。この金型内結晶化法及び後結晶化法では、成

形体を結晶化する際の最適の温度条件は異なる。

【0069】① 金型内結晶化法における結晶化の温度条件

金型内結晶化法の場合、金型の設定温度条件は、該組成物の示差走査熱量分析における結晶化開始温度から、結晶化終了温度までの温度範囲が好ましく、結晶化ピークの頂点付近の温度がより好ましい。結晶化開始温度より高い温度では、結晶化速度が著しく小さくなり、生産性、操作性が悪くなったり、さらには結晶化しなくなり、目的とする成形体が得られない場合があり、逆に結晶化終了温度より低い温度では結晶化速度が著しく小さく、目的とする成形体が得られない場合がある。この方法では、金型内の保持時間は、該組成物によっても異なるが、金型内で、成形体が十分に結晶化するにたる時間以上であれば、特に制限はない。

【0070】② 後結晶化法における結晶化の温度条件
一方、後結晶化法の場合、金型の設定温度条件は、該組成物のガラス転移温度 (T_g) から融点 (T_m) までの温度範囲、より好ましくは、($T_g + 5^\circ\text{C}$) から ($T_m - 20^\circ\text{C}$)、さらに好ましくは ($T_g + 10^\circ\text{C}$) から

($T_m - 40^\circ\text{C}$) までの温度範囲がよい。設定温度が T_m より高い場合は、短時間で結晶化させても透明性を損ねたり、形状が歪んだりする場合があり、さらに長時間加熱すると融解する場合がある。逆に T_g より低い温度では、結晶化速度が著しく小さく、目的とする結晶性の成形体が得られない場合がある。この方法では成形体を熱処理する時間は、組成物により異なるが、成形体が十分に結晶化するに足る時間以上であれば、特に制限されない。

【0071】(透明性と結晶性を併有する成形体を製造する方法の態様) 以下に、本発明に係る、成形体に透明性と結晶性を同時に付与することができる成形体の成形方法の態様を説明する。

① 射出成形 (金型内結晶化法)

射出成形 (金型内結晶化法) においては、例えば、後述する製造例 2 で得られたポリ乳酸にエチレンビスラウリン酸アミドを添加し組成物のペレットの熔融物を、結晶化開始温度 (135°C) から結晶化終了温度 (65°C) の温度範囲内に保持された金型内に充填し保持することにより、本発明で目的とする透明性と結晶性を併有する成形体を成形することができる。

【0072】② 射出成形 (後結晶化法)

射出成形 (後結晶化法) においては、例えば、上記①に示したペレットを用いて金型温度 20°C で成形して得られた非晶性な成形体を、 T_g (59°C) から T_m (163°C) の温度範囲内の雰囲気下に保持したり、又は適当な熱媒体と接触させることにより、本発明で目的とする透明性と結晶性を併有する射出成形体を成形することができる。

【0073】③ 押出成形 (後結晶化法)

押出成形 (後結晶化法) においては、例えば、上記①に示したペレットを、一般的な T ダイ押出成形機で成形した非晶性のフィルムやシートを、 T_g (59°C) から T_m (163°C) の範囲内に保持されたオープン (加熱炉) 中や温水中に連続的に通過させ熱処理したり、あるいはバッチ的に熱処理したりすることにより、本発明で目的とする透明性と結晶性を併有するシートやフィルムを成形することができる。

【0074】④ ブロー成形 (後結晶化法)

ブロー成形 (後結晶化法) においては、上記①に示したペレットを、一般的なブロー成形機で熔融して金型に充填することにより非晶性な予備成形体を得た後、得られた予備成形体をオープン (加熱炉) 中で加熱した後に、 T_g (59°C) から T_m (163°C) の範囲内に保持された金型内に入れて、圧力空気を送出してブローすることにより、本発明で目的とする透明性と結晶性を併有するブローボトルを成形することができる。ここで、圧力空気として、高温 [例えば、室温 (25°C) 以上から T_m (163°C) 以下の温度] のものを用いると、成形体の結晶化に要する時間を短縮することができる。

【0075】⑤ 真空成形・真空圧空成形 (金型内結晶化法)

上記③と同様な方法により成形した非晶性なフィルムを、一般的な真空成形機により、結晶化開始温度 (135°C) から結晶化終了温度 (65°C) の範囲内に保持された金型内で真空成形又は真空圧空成形することにより、本発明で目的とする透明性と結晶性を併有する成形体を成形することができる。ここで、圧力空気として、高温 [例えば、室温 (25°C) 以上から T_m (163°C) 以下の温度] のものを用いると、成形体の結晶化に要する時間を短縮することができる。

【0076】⑥ 真空成形・真空圧空成形 (結晶性フィルムの真空成形)

上記③と同様な方法により成形した結晶性のフィルムを、真空圧空成形することにより、本発明で目的とする透明性と結晶性を併有する成形体を成形することができる。以上のような成形方法により成形して得られた本発明の脂肪族ポリエステル成形体は、結晶性と透明性を併有し、高い耐熱性を有する。

【0077】本発明において、脂肪族ポリエステル成形体が透明性を有するということは、厚みが 1mm の該成形体と新聞を重ねた場合に、該成形体を介して新聞の文字を認識できる程度の透明性を有することを意味し、厚みが 1mm の該成形体のヘイズが 30% 以下であることを意味する。本発明において、脂肪族ポリエステル成形体が結晶性であるということは、X線回折法により測定された結晶化度が 10% 以上であることを意味する。本発明の製造方法により、結晶化度が 10% 以上であり、厚みが 1mm においてヘイズが 30% 以下の結晶性 (耐熱性) と透明性を併有する脂肪族ポリエステル成形体が

得られる。本発明の製造方法により、結晶化度が30%以上であっても、厚みが1mmにおいてヘイズが30%以下、さらには、15%以下の結晶性(耐熱性)と透明性を併有する脂肪族ポリエステル成形体を得られる。

【0078】本発明の透明性、結晶性(耐熱性)及び分解性を有する脂肪族ポリエステル成形体は、公知、公用の成形法で得られる射出成形品、フィルム、袋、チューブ、シート、カップ、ボトル、トレイ、糸等を包含し、その形状、大きさ、厚み、意匠等に関して何ら制限はない。具体的には、本発明の成形体は、食品包装用袋、食器やフォーク及びスプーン等の食品用の容器やトレイ、乳製品や清涼飲料水及び酒類等用のボトル、ラップフィルム、化粧品容器、ゴミ袋、かさ、テント、防水シート、(粘着)テープ、エアーマット、漂白剤用の容器、液体洗剤類用のボトル、医療器具や医療材料用の容器や包装材、医薬品用容器や包装材、つり糸、魚網、農薬用品の容器や包装材及びカプセル、肥料用の容器や包装材及びカプセル、種苗用の容器や包装材及びカプセル、農園芸用フィルム、製品包装用フィルム、オーバーヘッドプロジェクター用フィルム、熱線反射フィルム、液晶ディスプレイ用フィルム等に用いることができる。この他、本発明の方法で得られるフィルムやシートは、紙や他のポリマー等の他の材質のシートと、接着剤や熱融着によるラミネートや貼り合わせ等により、多層構造の積層体とすることもできる。特に、従来、ポリ乳酸やポリ乳酸ブロックとポリブチレンサクシネートブロックを有する共重合体のような透明性に優れている脂肪族ポリエステルの非晶性のフィルムを、例えば、紙等に熱ラミネーションした場合、ラミネーション時の熱により、結晶化し、不透明になるという問題があった。したがって、透明性が要求される用途の場合、熱ラミネーション時の熱処理条件を限定したり、接着剤を用いるラミネーション方法が好ましく用いられ、さらには、透明性と耐熱性を要求される用途の場合は、該樹脂組成物を用いることはできなかった。しかしながら、本発明の透明核剤を含むそれらの樹脂組成物を用いた場合、例えば、透明な非晶性フィルムをそのまま紙等に熱ラミネーションし、紙等への貼り合わせと該組成物の結晶化を同時に行ってもよい。また、一旦熱ラミネーションした積層体をさらに熱処理して結晶化させてもよい。いずれの条件下でも、その透明性を維持し、さらには、耐熱性を付与した積層体を得ることができる。

【0079】

【実施例】以下に製造例、実施例及び比較例等を示し、本発明を詳述する。なお、本出願の明細書における合成例、実施例、比較例、態様等の記載は、本発明の内容の理解を支援するための説明であって、その記載は本発明の技術的範囲を狭く解釈する根拠となる性格のものではない。

【0080】A. 製造例

実施例及び比較例において使用する脂肪族ポリエステルの製造方法を以下に示す。なお、文中に部とあるのはいずれも重量基準である。また、重合体の平均分子量(重量平均分子量Mw)はポリスチレンを標準としてゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより以下の条件で測定した。

- ① 装置 : 島津LC-10AD
- ② 検出器 : 島津RID-6A
- ③ カラム : 日立化成GL-S350DT-5, GL-S370DT-5
- ④ 溶媒 : クロロホルム
- ⑤ 濃度 : 1%
- ⑥ 注入量 : 20 μ l

【0081】[製造例1] (ポリマーA(ポリL-ラクタイド)の製造)

L-ラクタイド100重量部及びオクタン酸第一錫0.01部と、ラウリルアルコール0.03部を、攪拌機を備えた肉厚の円筒型ステンレス製重合容器へ封入し、真空中で2時間脱気した後窒素ガスで置換した。この混合物を窒素雰囲気下で攪拌しつつ200℃で3時間加熱した。温度をそのまま保ちながら、排気管及びガラス製受器を介して真空ポンプにより徐々に脱気し反応容器内を3mmHgまで減圧にした。脱気開始から1時間後、モノマーや低分子量揮発分の留出がなくなったので、容器内を窒素置換し、容器下部からポリマーをストランド状に抜き出してペレット化し、L-ラクタイドのホモポリマー(ポリマーA)を得た。収率は78%、重量平均分子量Mwは、13.6万であった。

【0082】[製造例2] (ポリマーB(ポリL-乳酸)の製造)

Dien-Starkトラップを設置した100リットルの反応器に、90%L-乳酸10kgを150℃/50mmHgで3時間攪拌しながら水を留出させた後、錫末6.2gを加え、150℃/30mmHgでさらに2時間攪拌してオリゴマー化した。このオリゴマーに錫末28.8gとジフェニルエーテル21.1kgを加え、150℃/35mmHg共沸脱水反応を行い、留出した水と溶媒を水分離器で分離して溶媒のみを反応器に戻した。2時間後、反応器に戻す有機溶媒を46kgのモレキュラシープ3Aを充填したカラムに通してから反応器に戻るようにして、150℃/35mmHgで40時間反応を行い、重量平均分子量14.6万のポリ乳酸の溶液を得た。この溶液に脱水したジフェニルエーテル44kgを加え、希釈した後40℃まで冷却して、析出した結晶を濾過し、10kgのn-ヘキサンで3回洗浄して60℃/50mmHgで乾燥した。この粉末を0.5N-HCl12kgとエタノール12kgを加え、35℃で1時間攪拌した後濾過し、60℃/50mmHgで乾燥して、白色粉末のポリ乳酸6.1kg(収率85%)を得た。このポリ乳酸(ポリマーB)の重量平均分子量

Mwは、14.5万であった。

【0083】〔製造例3〕〈コポリマーC（ポリブチレンサクシネート／ポリ乳酸共重合体）の製造〉

1, 4-ブタンジオール50.5gとコハク酸66.5gにジフェニルエーテル293.0g、金属錫2.02gを加え、130℃/140mmHgで7時間系外に水を留出しながら加熱攪拌しオリゴマー化した。これに、Dean-Stark trapを取り付け、140℃/30mmHgで8時間共沸脱水を行いその後、モレキュラーシーブ3Aを40g充填した管を取り付け、留出した溶媒がモレキュラーシーブ管中を通して反応器に戻るようし、130℃/17mmHgで49時間攪拌した。その反応マスを600mlのクロロホルムに溶かし、4リットルのアセトンに加え再沈した後、HClのイソプロピルアルコール（以下IPAと略す）溶液（HCl濃度0.7wt%）で0.5時間スラッシングし（3回）、IPAで洗浄してから減圧下60℃で6時間乾燥し、ポリブチレンサクシネート（以下PSBと略す）を得た。このポリマーの重量平均分子量Mwは、11.8万であった。得られたポリブチレンサクシネート80.0gに、製造例2と同様な方法で得られたポリ乳酸120.0g（重量平均分子量Mwは2.0万）、ジフェニルエーテル800g、金属錫0.7gを混合し、再び130℃/17mmHgで20時間脱水縮合反応を行った。反応終了後、製造例2と同様に後処理を行い、ポリブチレンサクシネートとポリ乳酸とのコポリマー188g（収率94%）を得た。このポリブチレンサクシネートとポリ乳酸とのコポリマー（コポリマーC）の重量平均分子量Mwは14.0万であった。

【0084】〔製造例4〕〈コポリマーD（ポリブチレンサクシネート／ポリ乳酸共重合体）の製造〉

ポリブチレンサクシネート40.0g（重量平均分子量Mwは11.8万）、ポリ乳酸160.0g（重量平均分子量Mwは5.0万）を用いた他は、製造例3と同様な方法で行った結果、ポリブチレンサクシネートとポリ乳酸とのコポリマー（コポリマーD）を得た。収率は96%、重量平均分子量Mwは13.6万であった。

【0085】〔製造例5〕〈コポリマーE（ポリブチレンサクシネート／ポリ乳酸共重合体）の製造〉

ポリブチレンサクシネート20.0g（重量平均分子量Mwは11.8万）、ポリ乳酸180.0g（重量平均分子量Mwは10.0万）を用いた他は、製造例3と同様な方法で行った結果、ポリブチレンサクシネートとポリ乳酸とのコポリマー（コポリマーE）を得た。収率は94%、重量平均分子量Mwは14.2万であった。

【0086】〔製造例6〕〈コポリマーF（ポリカプロン酸／ポリ乳酸共重合体）の製造〉

乳酸のかわりに、6-ヒドロキシカプロン酸を用いた他は製造例2と同様な方法で反応を行った結果、ポリカプロン酸（重量平均分子量Mwは15.0万）を得た。次

に得られたポリカプロン酸20.0gとポリ乳酸180.0g（重量平均分子量Mwは10.0万）を用い製造例4と同様な方法で行い、ポリカプロン酸とポリ乳酸とのコポリマー（コポリマーF）を得た。収率は92%、重量平均分子量Mwは15.3万であった。

【0087】〔製造例7〕〈コポリマーG（ポリブチレンサクシネート）の製造〉

1, 4-ブタンジオール50.5gとコハク酸66.5gにジフェニルエーテル293.0g、金属錫2.02gを加え、130℃/140mmHgで7時間系外に水を留出しながら加熱攪拌しオリゴマー化した。これに、Dean-Stark trapを取り付け、140℃/30mmHgで8時間共沸脱水を行い、その後、モレキュラーシーブ3Aを40g充填した管を取り付け、留出した溶媒がモレキュラーシーブ管中を通して反応器に戻るようし、130℃/17mmHgで49時間攪拌した。その反応マスを600mlのクロロホルムに溶かし、4リットルのアセトンに加え再沈した後、HClのイソプロピルアルコール（以下IPAと略す）溶液（HCl濃度0.7wt%）で0.5時間スラッシングし（3回）、IPAで洗浄してから減圧下60℃で6時間乾燥し、ポリブチレンサクシネートのホモポリマー（ポリマーG）を得た。収率は92%、重量平均分子量Mwは11.8万であった。

【0088】B. 評価方法

〔物性の評価〕製造例1～7で得た脂肪族ポリエステル樹脂組成物を用いて製造した成形体の物性の評価条件は、以下のとおりである。

① 透明性（ヘイズ）

JIS K-6714に従い、東京電色製Haze Meterを使用して測定した。

② 結晶化度

X線回折装置（理学電機製、Rint1500型）にて成形後の試験片を測定し、得られたチャートの結晶ピーク面積の総面積に対する比率を求めた。

③ 耐熱性〔ビカット軟化温度（ASTM-D1525）〕

荷重1kgfの条件で成形後の試験片を測定。

④ 結晶化開始温度、結晶化終了温度

示差走査熱量分析装置（島津製作所製、DSC-50）にて成形体を一旦熔融した後、10℃/minの条件下で降温した時の結晶化ピークが認められた温度を結晶化開始温度、結晶化ピークが認められなくなった温度を結晶化終了温度とした。

⑤ ガラス転移温度（Tg）、融点（Tm）

示差走査熱量分析装置（島津製作所製、DSC-50）にて成形体を10℃/minの条件下で昇温した時のゴム状に変わる点をガラス転移点（Tg）、融解ピークの頂点を融点（Tm）とした。

【0089】C. 実施例及び比較例

以下の実施例において、成形体を熱処理している場合、金型内結晶化操作で降温時に結晶化している場合は、降温時の結晶化開始温度以下から結晶化終了温度以上である範囲内に設定し、又成形後熱処理操作で昇温時に結晶化している場合は、ガラス転移温度以上から融点以下である温度範囲内に設定した。

【0090】〔実施例1-1~1-9〕製造例1~6で得られたポリ乳酸あるいは各コポリマーに、各脂肪酸アミドを表-1に示す割合でヘンシェルミキサーで混合後、押出機シリンダー設定温度170~210℃の条件にてペレット化した。該ペレットを180℃/2minで熔融させ、さらに180℃/100kgf/cm²/1minでプレスし厚さ150μのフィルムを得た。このフィルムを表-1に示す条件下で熱処理し、そのサンプルの透明性（ヘイズ）と結晶化度を測定した。結果を表-1〔表1、表2〕に示す。

【0091】〔比較例1-1~1-6〕透明核剤（脂肪酸カルボン酸アミド）を添加しないことを除いて、実施例1-1~1-9と同様にペレット化しフィルムを得た。このフィルムを表-1〔表1、表2〕に示す条件下で熱処理し、そのサンプルの透明性（ヘイズ）と結晶化度を測定した。結果を表-1〔表1、表2〕に示す。

【0092】〔実施例2-1~2-6〕製造例1~6で得られたポリ乳酸あるいは各コポリマーに、各脂肪酸カルボン酸塩又は脂肪酸アルコール又は脂肪酸カルボン酸エステルを表-2〔表3〕に示す割合でヘンシェルミキサーで混合後、押出機シリンダー設定温度170~210℃の条件にてペレット化した。該ペレットを180℃/2minで熔融させ、さらに180℃/100kgf/cm²/1minでプレスし厚さ150μのフィルムを得た。このフィルムを表2〔表3〕に示す条件下で熱処理し、そのサンプルの透明性（ヘイズ）と結晶化度を測定した。結果を表-2〔表3〕に示す。

【0093】〔比較例2-1~2-4〕透明核剤（脂肪酸カルボン酸塩、脂肪酸アルコール、脂肪酸カルボン酸エステル）を添加しないことを除いて、実施例2-1~2-6と同様に、ペレット化し、フィルムを得た。このフィルムを表-2〔表3〕に示す条件下で熱処理し、そのサンプルの透明性（ヘイズ）と結晶化度を測定した。結果を表-2〔表3〕に示す。

【0094】〔実施例3-1〔射出成形〕〕製造例2で得られたポリ乳酸100重量部、透明核剤としてエチレンビスラウリン酸アミド1重量%をヘンシェルミキサーで充分に混合した後、押出機シリンダー設定温度170~210℃の条件にてペレット化した。該ペレットを日本製鋼所製J SW-75射出成形機、シリンダー設定温度180~200℃の条件にて熔融し、設定温度30℃の金型に充填し、冷却時間は30秒として1.0mm厚の透明な平滑な平板成形体を得た。この平板の透明性（ヘイズ）は2%、結晶化度は0%、ピカット軟化点は

59℃であった。又、この平板のガラス転移温度（T_g）は59℃、降温時の結晶化開始温度は135℃、降温時の結晶化終了温度は65℃、融点（T_m）は163℃であった。この平板を乾燥機中で120℃/5minで熱処理した。得られた平板の透明性（ヘイズ）は7%、結晶化度42%、ピカット軟化点は150℃であった。結果を表-3〔表4~表7〕に示す。

【0095】〔実施例3-2~3-27〔射出成形〕〕ポリマー、透明核剤の種類と添加量を表-3〔表4~表7〕に示すように変更した以外は、実施例3-1と同様にして行い、それぞれ得られた平板の透明性（ヘイズ）、結晶化度、ピカット軟化点を測定した。結果を表-3〔表4~表7〕に示す。

【0096】〔比較例3-1〔射出成形〕〕透明核剤のエチレンビスラウリン酸アミドを除いた他は実施例1と同様な方法で行った。得られた平板のヘイズ値は2%、結晶化度は0%、ピカット軟化点は59℃であった。この平板を乾燥機中で120℃/5minで熱処理した時の透明性（ヘイズ）は83%、結晶化度は43%、ピカット軟化点は150℃であった。結果を表-3〔表4~表7〕に示す。

【0097】〔比較例3-2~3-7〔射出成形〕〕ポリマー、透明核剤の種類と添加量、乾燥機中での熱処理条件を表-3〔表4~表7〕に示すように変えた以外は、実施例3-1と同様にして行い、それぞれ得られた平板の透明性（ヘイズ）、結晶化度、ピカット軟化点を測定した。結果を表-3〔表4~表7〕に示す。

【0098】〔実施例4-1〔ブロー成形〕〕ポリマーとして製造例2で得られたポリ乳酸、透明核剤としてエチレンビスラウリン酸アミド1重量%をヘンシェルミキサーで充分に混合した後、押出機シリンダー設定温度170~210℃の条件にてペレット化した。該ペレットを射出ブロー成形機（日精ASB機械製、ASB-50）、シリンダー設定温度180~200℃の条件にて熔融し、設定温度20℃の金型（A）に充填、冷却時間は30秒、2.0mm肉厚の予備成形体（有底バリソン）を得た。得られたバリソンを加熱炉中にてバリソン温度を120℃に加熱し、さらに温度を120℃に保持した金型（B）に入れ、圧力空気の圧力4kgf/cm²の条件下で、たて倍率2倍、よこ倍率2倍にし、内容積500mlの容器を得た。得られた容器（厚み0.5mm）の透明性（ヘイズ）は4%（1mm厚のヘイズに換算すると8%）、結晶化度は45%、ピカット軟化点は150℃であった。

【0099】〔比較例4-1〔ブロー成形〕〕透明核剤（エチレンビスラウリン酸アミド）を除いた以外は、実施例4と同様な方法で行った。得られた容器（厚み0.5mm）の透明性（ヘイズ）は75%（1mm厚のヘイズに換算すると80%）、結晶化度は43%、ピカット軟化点は150℃であった。

【0100】〔比較例4-2〔ブロー成形〕〕パリソン温度を55℃、金型(B)温度を30℃にした以外は、実施例4-1と同様な方法で行った。得られた容器(厚み0.5mm)の透明性(ヘイズ)は1.5%(1mm厚のヘイズ値に換算すると2%)、結晶化度は0%、ビカッ軟化点は59℃であった。

【0101】〔実施例5-1〔押出シート成形〕〕ポリマーとして製造例1で得られたポリ乳酸、透明核剤としてエチレンビスラウリン酸アミド1重量%をヘンシェルミキサーで十分に混合した後、押出機シリンダー設定温度170~210℃の条件にてペレット化した。該ペレットをTダイ50mmφ押出機(フロンティア製、ダイ幅400mm)シリンダー設定温度180~200℃の条件にて熔融し、ダイ温度185℃にて透明な0.5mm厚のシートを得た。このシート(厚み0.5mm)の透明性(ヘイズ)は1%(1mm厚のヘイズ値に換算すると2%)、結晶化度は0%であった。さらに、このシートを熱風乾燥機(温度100℃、滞留時間2min)に連続して通過させて熱処理した。得られたシートの透明性は4%(1mm厚のヘイズに換算すると8%)、結晶化度は40%であった。

【0102】〔比較例5-1〔押出シート成形〕〕透明核剤のエチレンビスラウリン酸アミドを除いた他は実施例5-1と同様な方法で行った。得られたシートの透明性(ヘイズ)は73%(1mm厚のヘイズに換算すると84%)、結晶化度は38%であった。

【0103】〔比較例5-2〔押出シート成形〕〕実施例5-1で得られたシート(厚み0.5mm、ヘイズ値は1%、結晶化度は0%)を熱風乾燥機中で温度55℃で20min間熱処理した。得られたシート(厚み0.5mm)の透明性(ヘイズ)は1%(1mm厚のヘイズに換算すると2%)、結晶化度は0%であった。

【0104】〔実施例6-1〔インフレーション成形〕〕製造例4で得られた重合体(ポリブチレンサクシネートとポリ乳酸とのコポリマー)を用い、透明核剤としてステアリン酸アミド1重量%を、ヘンシェルミキサーで十分に混合した後、押出機シリンダー設定温度170~210℃の条件にてペレット化した。該ペレットをインフレーション成形機(川田製作所製、45mmφ)シリンダー設定温度165~180℃の条件にて熔融し、ダイ温度170℃、膨張比(BUR)2.5にて折径250mm、厚み0.05mm、のインフレーションフィルムを得た。このフィルムの透明性(ヘイズ)は0.5%(1mm厚のヘイズに換算すると3%)、結晶化度は0%であった。又、ガラス転移温度(T_g)は52℃、降温時の結晶化開始温度は125℃、降温時の結晶化終了温度は45℃、融点(T_m)は163℃であった。さらに、得られたフィルムを温水中(温度85℃、滞留時間2min)で熱処理した。このフィルム(厚み0.05mm)の透明性(ヘイズ)は1.5%(1mm

厚のヘイズに換算すると5%)、結晶化度は36%であった。

【0105】〔比較例6-1〔インフレーション成形〕〕透明核剤(ステアリン酸アミド)を除いた以外は、実施例6-1と同方法で行った。得られたシート(厚み0.5mm)の透明性(ヘイズ)は43%(1mm厚のヘイズに換算すると70%)、結晶化度は36%であった。

【0106】〔実施例7-1〔異型押出成形〕〕ポリマーとして製造例2で得られたポリ乳酸、透明核剤としてエチレンビスラウリン酸アミド1重量%をヘンシェルミキサーで十分に混合した後、押出機シリンダー設定温度170~210℃の条件にてペレット化した。該ペレットを異型ダイ40mmφ押出機(フロンティア製、ダイ形状は四角の中空)シリンダー設定温度180~200℃の条件にて熔融し、ダイ温度175℃にて押出し、真空装置付サイジングボックス(冷却温度30℃)内で成形し、肉厚0.5mm、外寸法40mm×30mmの中空成形体を得た。この中空体の透明性(ヘイズ)は1.5%(1mm厚のヘイズに換算すると2%)、結晶化度は0%であった。さらに、中空体を熱風乾燥機(温度100℃、滞留時間2min)に連続して通過させて熱処理し、中空体を得た。得られた中空体(厚み0.5mm)の透明性(ヘイズ)は3.5%(1mm厚のヘイズに換算すると8%)、結晶化度は43%であった。

【0107】〔比較例7-1〔異型押出成形〕〕透明核剤エチレンビスラウリン酸アミドを除いた他は実施例8と同様な方法で行った。得られたシート(厚み0.5mm)の透明性(ヘイズ)は71%(1mm厚のヘイズに換算すると77%)、結晶化度は42%であった。

【0108】〔実施例8-1〔真空・圧空成形-1; 結晶化させたシートの成形〕〕

ポリマーとして製造例2で得られたポリ乳酸、透明核剤としてエチレンビスラウリン酸アミド1重量%をヘンシェルミキサーでよく混合した後、押出機シリンダー設定温度170~210℃の条件にてペレット化した。該ペレットをTダイ50mmφ押出機(フロンティア製、ダイ幅400mm)シリンダー設定温度180~200℃の条件にて熔融し、ダイ温度185℃にて厚み0.25mmのシートを得た。このシート(厚み0.25mm)の透明性(ヘイズ)は1.0%(1mm厚のヘイズに換算すると2%)、結晶化度は0%であった。さらに、このシートを熱風乾燥機(温度100℃、滞留時間2min)に連続して通過させて熱処理した。得られたシート(厚み0.25mm)の透明性(ヘイズ)は3.0%(1mm厚のヘイズに換算すると8%)、結晶化度は40%であった。次いで、このシートを長径146mm、短径100mm、深さ30mmの楕円形金型を備えた真空圧空成形機を使用し、加熱温度120℃、保持時間30秒で軟化させ、金型温度60℃に設定した上記楕円形

金型に圧空圧力4 kgf/cm²で、10秒間真空密着（減圧度50 mmHg）させて成形体を得た。成形体の透明性（ヘイズ）は3%（1 mm厚のヘイズに換算すると8%）、結晶化度は40%であった。

【0109】〔実施例8-2（真空・圧空成形-2；非結晶シートを型内で結晶化）〕実施例8-1で得られた厚み0.25 mmのシート（ヘイズ値は1.0%、結晶化度は0%）を用い、長径146 mm、短径100 mm、深さ30 mmの楕円形金型を備えた真空圧空成形機を使用し、加熱温度85℃、保持時間40秒で軟化させ、金型温度を100℃に設定した上記楕円形金型に圧空圧力4 kgf/cm²で、1分間真空密着（減圧度50 mmHg）させて成形体を得た。成形体の透明性（ヘイズ）は4%（1 mm厚のヘイズに換算すると9%）、

結晶化度は43%であった。

【0110】〔比較例8-1〕透明核剤（エチレンビスラウリン酸アミド）を除いた以外は、実施例8-2と同様な方法で行った。得られた成形体の透明性（ヘイズ）は73%（1 mm厚のヘイズに換算すると82%）、結晶化度は42%であった。

【0111】〔比較例8-2〕金型温度を55℃にした以外は、実施例8-2と同様な方法で行った。得られた成形体（厚み0.25 mm）の透明性（ヘイズ）は1%（1 mm厚のヘイズに換算すると2%）、結晶化度は0%であった。

【0112】

【表1】

表-1

		実 施 例								
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9
ポリマーの種類		A	B	C	D	B	F	D	D	D
透明核剤	種類	H	H	H	H	H	H	I	T	N
	量 (wt%)	1.0	1.0	0.3	0.1	0.5	1.0	0.5	0.5	0.5
熱成形処理物の性	結晶化度 (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ヘイズ (%/150μ)	1.0	1.1	0.9	1.3	1.0	1.1	1.3	1.3	1.3
熱条処件理の	温度 (℃)	100	100	80	80	80	80	80	80	80
	時間 (min)	20	20	10	10	10	10	10	10	10
熱成形処理物の性	結晶化度 (%)	33.6	32.7	26.5	28.1	36.1	35.2	27.7	26.9	30.2
	ヘイズ (%/150μ)	6.5	4.5	3.2	3.1	3.5	3.5	3.3	4.1	3.7

【0113】

【表2】

表-1

		比較例					
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6
ポリマーの種類		A	B	C	D	E	F
透明核剤	種類	-	-	-	-	-	-
	量 (wt%)	-	-	-	-	-	-
熱成 処形 理物 前物 の性	結晶化度 (%)	0	0	0	0	0	0
	ヘイズ (%/150μ)	0.7	0.6	0.8	0.7	0.7	1.1
熱条 処件 理 の	温度 (℃)	100	100	80	80	80	80
	時間 (min)	20	20	10	10	10	10
熱成 処形 理物 後物 の性	結晶化度 (%)	45.2	43.3	29.5	27.0	33.2	31.8
	ヘイズ (%/150μ)	65.0	68.0	43.3	38.9	41.7	39.1

【0114】

【表3】

表-2

		実 施 例						比 較 例			
		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-1	2-2	2-3	2-4
ポリマーの種類		C	D	E	F	C	C	C	D	E	F
透 明 核 剤	種類	P	Q	R	P	O	N	-	-	-	-
	量 (wt%)	1.0	0.5	0.3	1.0	1.0	1.0	-	-	-	-
熱成 処形 理物 前物 の性	結晶化度 (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ヘイズ (%/150μ)	0.9	1.3	1.0	1.1	0.9	0.9	0.9	1.3	1.0	1.1
熱条 処件 理 の	温度 (℃)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	時間 (min)	30	30	30	30	30	30	10	10	10	10
熱成 処形 理物 後物 の性	結晶化度 (%)	35.1	28.7	31.2	37.2	36.2	27.8	29.5	27.0	33.2	31.8
	ヘイズ (%/150μ)	3.4	4.6	5.1	4.0	3.2	3.5	43.3	38.9	41.7	39.1

【0115】

【表4】

表-3

		実 施 例									
		3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	3-9	3-10
ポリマーの種類		B	B	A	A	B	C	D	D	E	D
透 明 核 剤	種類	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
	量 (wt%)	1.0	0.8	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
熱成 処形 理物 前物 の性	結晶化度 (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ヘイズ (%/1mm)	2.0	2.0	2.5	2.0	2.0	3.0	3.0	3.0	2.5	3.0
	ピカット 軟化点(℃)	59	59	59	59	59	43	50	50	57	50
熱条 処件 理 の	温度 (℃)	120	110	70	90	80	80	80	80	80	70
	時間 (min)	5	5	10	5	5	5	5	5	5	10
熱成 処形 理物 後物 の性	結晶化度 (%)	42	44	46	41	43	35	33	37	43	37
	ヘイズ (%/1mm)	7	9	15	11	11	6	5	6	8	5
	ピカット 軟化点(℃)	150	150	150	150	150	115	124	124	143	124

【0116】

【表5】

表-3 (続き)

		実 施 例									
		3-11	3-12	3-13	3-14	3-15	3-16	3-17	3-18	3-19	3-20
ポリマーの種類		D	D	D	C	C	C	E	E	D	D
透明 核 剤	種類	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
	量 (wt%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
熱成 処形 理物 前物 の性	結晶化度 (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ヘイズ (%/1mm)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.5	2.5	3.0	3.0
	ビカット 軟化点(℃)	50	50	50	43	43	43	57	57	50	50
熱条 処件 理 の	温度 (℃)	70	70	70	65	65	65	80	80	70	70
	時間 (min)	5	5	5	5	5	10	15	5	10	10
熱成 処形 理物 後物 の性	結晶化度 (%)	39	34	37	32	33	31	36	35	37	36
	ヘイズ (%/1mm)	6	6	7	5	6	5	6	6	5	7
	ビカット 軟化点(℃)	124	124	115	115	115	145	145	145	124	124

【0117】

【表6】

表-3 (続き)

		実 施 例									
		3-21	3-22	3-23	3-24	3-25	3-26	3-27	3-28	3-29	3-30
ポリマーの種類		D	D	D	D	G	G	G	G	G	G
透明核剤	種類	P	Q	R	S	H	I	G	A	N	P
	量 (wt%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
熱成 処形 理物 前物 の性	結晶化度 (%)	0	0	0	0	35	34	36	37	32	36
	ヘイズ (%/1mm)	3.0	3.0	3.0	3.0	27	25	23	26	29	24
	ビカット 軟化点(℃)	50	50	50	50	110	110	110	110	110	110
熱条 処件 理 の	温度 (℃)	80	90	90	90	-	-	-	-	-	-
	時間 (min)	5	5	5	5	-	-	-	-	-	-
熱成 処形 理物 後物 の性	結晶化度 (%)	35	35	37	37	-	-	-	-	-	-
	ヘイズ (%/1mm)	9	8	9	8	-	-	-	-	-	-
	ビカット 軟化点(℃)	124	124	124	124	-	-	-	-	-	-

【0118】

【表7】

表-3 (続き)

		実施例	比較例						
		3-31	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7
ポリマーの種類		G	B	B	A	C	D	E	G
透明核剤	種類	Q	-	A	-	-	-	-	-
	量 (wt%)	1.0	-	1.0	-	-	-	-	-
熱成 処形 理物 前物 の性	結晶化度 (%)	36	0	0	0	0	0	0	37
	ヘイズ (%/1mm)	28	2.0	2.0	2.0	3.0	3.0	2.0	89
	ピカット 軟化点(℃)	110	59	59	59	43	50	57	110
熱条 処件 理 の	温度 (℃)	-	120	50	70	90	80	80	-
	時間 (min)	-	5	20	10	10	10	10	-
熱成 処形 理物 後物 の性	結晶化度 (%)	-	43	0	44	33	37	43	-
	ヘイズ (%/1mm)	-	83	2	81	70	75	77	-
	ピカット 軟化点(℃)	-	150	59	150	115	124	143	-

〔表の見方〕表-1～表-3〔表1～表7〕中の各記号は、以下のとおりである。

① ポリマー

ポリマーあるいはコポリマーは、製造例1～7で得られたポリマー(A～F)を示す。

② 透明核剤

- A エチレンビスラウリン酸アミド
 B エチレンビスオレイン酸アミド
 C エチレンビスカプリン酸アミド
 D m-キシリレンビスステアリン酸アミド
 E m-キシリレンビス-1,2-ヒドロキシステアリン酸アミド
 F パルミチン酸アミド
 G ステアリン酸アミド、
 H エルカ酸アミド
 I ベヘニン酸アミド
 J リシノール酸アミド
 K ヒドロキシステアリン酸アミド
 L N-オレイルパルミチン酸アミド

- M N-ステアリルエルカ酸アミド
 N エチレングリコールジステアレート
 O ステアリアルアルコール
 P ステアリン酸Na
 Q ステアリン酸K
 R ステアリン酸Zn
 S モンタン酸Ca
 T オレイン酸アミド

【0119】

【発明の効果】本発明により、透明性と結晶性（耐熱性）を併せ有するポリ乳酸、ポリ乳酸/ポリブチレンサクシネート共重合体、ポリブチレンサクシネート等の脂肪族ポリエステルからなる成形体を提供することができる。本発明により、脂肪族ポリエステルからなる成形体に、高い透明性（透明性と逆相関するヘイズ値に換算すると、1mm厚のヘイズ値が30%以下）と高い結晶性（例えば、30%以上）を同時に付与することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 孝行
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 北原 泰広
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 鈴木 和彦
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 味岡 正伸
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.